Geschlossen am 30. Dezember 1918.

1918. No. 21—24.

CHEMICAL LIBRARY
GENERAL LIBRARY
AUG 22 1919
UNIV. OF MICH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG

VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND 98.

NEUNTES BIS ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24.—. Porto für die Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt a. M., Institut des physikalischen Vereins.

Martin Freund und Elisabeth Kessler: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Chinolinjodmethylat, ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen 233

A. Langhans: Reaktion des Knallquecksilbers mit Halogenaten und Hypohalogenaten 255

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

154. Ernst Mohr: Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamanten 315

W. Ostwald: Atomgewichte für 1919 354

Autorenregister 355

Sachregister 356

Formelregister 358

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. [illegible], [illegible], [illegible] 36.

Mitteilung aus dem chem. Laborator. der Universität Frankfurt; Institut des physikalischen Vereins.

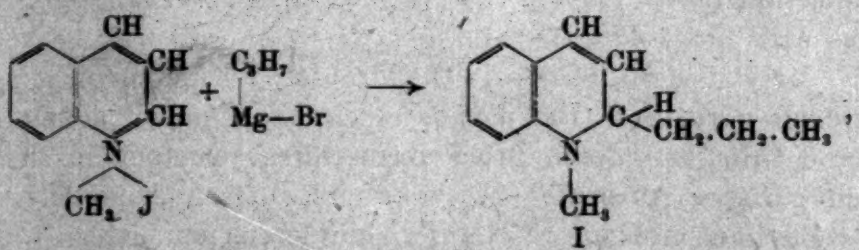
Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Chinolinjodmethylat, ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen;

von

Martin Freund und **Elisabeth Kessler.**

(Eingegangen am 6. März 1918.)

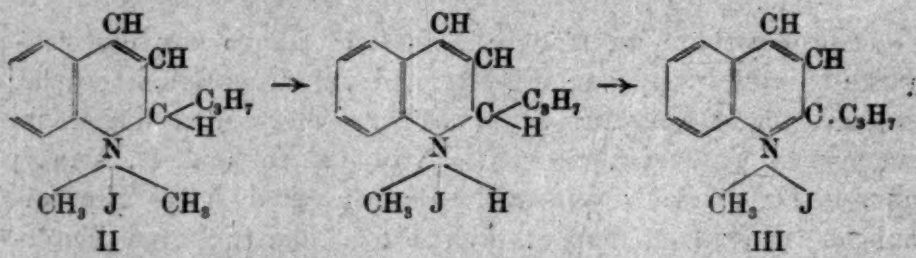
Im Anschluß an frühere Arbeiten[1]) haben wir die Einwirkung von Propylmagnesiumbromid auf Chinolinjodmethylat studiert, ohne Kenntnis zu haben von einer schon vorher erschienenen Untersuchung von J. von Braun und E. Aust[2]) über den gleichen Gegenstand. Da wir dabei einige Erscheinungen beobachtet haben, welche bei den früheren Untersuchungen nicht aufgefunden worden sind und von einigem Interesse erscheinen, so möchten wir es nicht unterlassen, unsere Beobachtungen mitzuteilen. Die Einwirkung verläuft in normaler Weise und führt zum 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolin (I),



einer bei 268—270° siedenden Base. Sie liefert ein gut krystallisiertes Jodmethylat $C_{13}H_{17}N.CH_3J$, welches bei 158—160° unter Aufschäumen sintert und dabei in einen anderen Körper

[1]) Ber. 37, 4649 (1904) und 42, 1101 (1909).
[2]) Ber. 47, 3023 (1914).

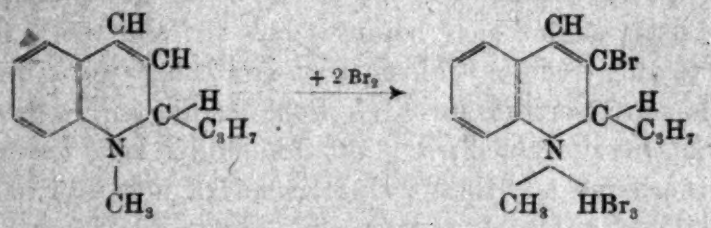
von der Zusammensetzung $C_{13}H_{16}NJ$ übergeht, der also die Elemente von 1 Mol. Methan weniger enthält und der Formel des Propylchinolinjodmethylats, $C_9H_6(C_3H_7)N.CH_3J$, entsprechen würde. Die recht unwahrscheinliche Annahme, daß dabei Methan abgespalten wird, hat sich durch den Versuch als hinfällig erwiesen. Das Jodmethylat vom Schmp. 158—160° läßt sich auch durch bloßes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in das Jodmethylat vom Schmp. 184° überführen. Die Ausbeuten sind nach beiden Darstellungsweisen mangelhaft, und die Umwandlung scheint auf einem komplizierten Prozeß zu beruhen. Sie vollzieht sich vielleicht in der Weise, daß das Jodmethylat (II) der Dihydrobase unter Abspaltung von Jodmethyl und gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoff zunächst in das Jodhydrat der Dihydrobase übergeht, welches sich zum 2-Propylchinolinjodmethylat (III) oxydiert.



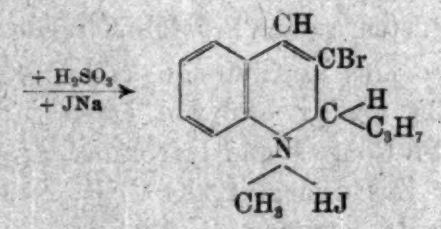
Um festzustellen, ob eine allgemeine Gesetzmäßigkeit besteht, haben wir von dem schon bekannten 1,2-Dimethyl-1,2-dihydrochinolin das Jodmethylat vom Schmp. 212—213° bereitet, welches bei analogem Verhalten sich in Chinaldinjodmethylat vom Schmp. 195° (193°) hätte umwandeln sollen, was aber nicht eintrat.

Krystallisierte Salze der Dihydrobase I konnten nicht gewonnen werden. — Bei dem Versuch, die Doppelbindung in der 3,4-Stellung durch Brom aufzuspalten, entstand in ziemlich geringer Ausbeute ein Perbromid, dessen Analysen auf die Zusammensetzung $C_{13}H_{17}NBr_4$ hinwiesen, und dessen Konstitution der Formel IV entspricht. Die Substanz liefert beim Behandeln mit schwefliger Säure und nachherigem Zusatz von Jodnatrium einen Körper, dessen Halogenbestimmung auf die Formel $C_{13}H_{17}NBrJ$ hinweist. Da diese Substanz in wäßriger Lösung nicht nur durch Alkali, sondern auch schon durch Soda unter Abscheidung einer halbfesten Base zersetzt wird,

welche sich durch Lösen in Säure und Zusatz von Jodnatrium wieder in die Ausgangsbase zurückverwandeln läßt, so scheint keine Addition von Brom, sondern eine Substitution erfolgt zu sein, und man könnte den Vorgang in folgender Weise deuten:



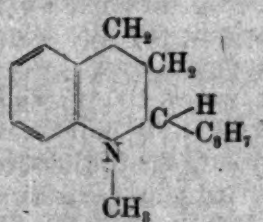
IV



V

Die letzte Substanz V wäre alsdann als 1-Methyl-2-propyl-brom-1,2-dihydrochinolinjodhydrat aufzufassen, wobei das Brom sich in Stellung 3 oder 4 befinden könnte.

Ein beachtenswertes Resultat ergab sich bei der Reduktion des 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolins. Diese Base, welche infolge der partiellen Hydrierung des stickstoffhaltigen Kernes äußerst unbeständig ist, nimmt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure zwei Wasserstoffatome auf unter Bildung eines Produktes von der Zusammensetzung $C_{13}H_{19}N$, welche der Formel des 1-Methyl-2-propyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolins (VI) entspricht.

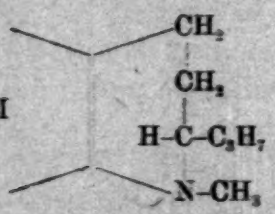
VI 

Bei der Darstellung des gut krystallisierten salzsauren Salzes ergab sich die Tatsache, daß das bei der Reduktion erhaltene Produkt ein Gemisch zweier isomerer Basen von der

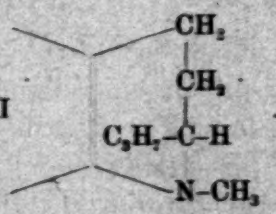
Formel $C_{13}H_{19}N$ ist.[1]) Die Ausbeute an festem, gut krystallisiertem Chlorhydrat betrug nämlich nur etwa 40% der Theorie. Das feste Salz sowohl, wie das Filtrat davon, wurde mit Alkali zersetzt und jede der beiden Basen abgeschieden und analysiert. Bei der Untersuchung der auf diese Weise gewonnenen isomeren Basen stellte sich heraus, daß die eine (A), die aus dem krystallisierenden Chlorhydrat gewonnen war, die also mit Halogenwasserstoffsäuren zu wohl definierten, schwer löslichen Salzen zusammentritt, mit Jodmethyl kein festes, umkrystallisierbares Additionsprodukt, sondern nur eine halbfeste Masse bildet, während andererseits die zweite Base (B), die aus dem salzsauren Filtrat der ersten erhalten wurde, ein gut ausgebildetes, schön krystallisierendes Jodmethylat lieferte.

Die hier auftretende Isomerie ist eine räumliche und jedenfalls analog der von Ladenburg[2]) aufgefundenen Isomerie des Coniins und Isoconiins, so daß für die beiden Basen von der Zusammensetzung $C_{13}H_{19}N$ die Formeln VII und VIII in Betracht kommen.

VII



VIII



[1]) Die genannten Autoren haben die Destillation des aus Chinolinjodmethylat, Propyljodid und Magnesium bereiteten n-Methyl-α-propyldihydrochinolin und der daraus durch Reduktion hergestellten Tetrahydrobase im Vakuum vorgenommen. Wir haben Propylbromid verwendet und die beiden Basen bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Die beiden Autoren geben an, daß sie von der Tetrahydrobase nur ein öliges Chlorhydrat erhalten haben. Es ist daher zu vermuten, daß beim Destillieren unter Atmosphärendruck, wobei unsere Dihydrobase bei 268—270°, das Produkt von v. Braun und Aust bei 20 mm bei 168 bis 170° überging, oder beim Destillieren der Tetrahydrobase, wobei unser Produkt bei 270—280°, das Produkt von v. Braun und Aust bei 20 mm Druck schon bei 201—202° siedete, eine Isomerisation eintritt. Da Frl. Dr. E. Kessler gleich nach Abschluß der Arbeit und vor Auffinden der v. Braun-Austschen Veröffentlichung in die Technik übergetreten ist, so konnten die Versuche vorläufig nicht wiederholt und die Frage daher noch nicht aufgeklärt werden. Freund.

[2]) Ladenburg, Ber. 26, 854, 862 (1893).

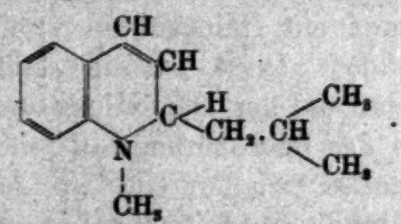
Welche der beiden Formen nun der einen, ein krystallisiertes Chlorhydrat bildenden Base A, und welche der anderen Base B zugrunde liegt, läßt sich nicht entscheiden. — Die beiden Isomeren möchten wir als 1-Methyl-2-propyltetrahydrochinolin (A) und als Iso-1-methyl-2-propyltetrahydrochinolin (B) bezeichnen.

Eine ganz ähnliche Isomerieerscheinung ist schon von Freund und Kupfer[1]) bei dem Bihydrocotarnin und von Freund und Shibata[2]) beim Bihydrohydrastinin beobachtet und auf analoge Art erklärt worden.

Von Interesse schien es, die Untersuchung über die Stereoisomerie noch auf einige weitere Tetrahydrochinolinbasen auszudehnen. Zu diesem Zweck zogen wir noch die Isobutyl- und Isopropylderivate hinzu.

Aus Chinolinjodmethylat und Isobutylmagnesiumjodid wurde ein Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{19}N$, das 1-Methyl-2-isobutyl-1,2-dihydrochinolin (IX), erhalten:

IX



Zur Identifikation der Base kann ihr Pikrat vom Schmp. 154 bis 155° dienen.

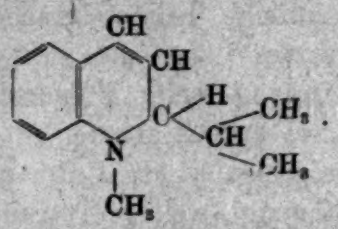
Auch bei der Reduktion dieser Base mit Zinn und Salzsäure wurde ein Gemisch zweier stereoisomerer 1-Methyl-2-isobutyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoline gewonnen. Wir bezeichnen sie „1-Methyl-2-isobutyltetrahydrochinolin" (A) und „Iso-1-methyl-2-isobutyltetrahydrochinolin" (B).

Die eine der beiden Basen (A) gibt wieder ein ziemlich schwer lösliches, krystallisierendes chlorwasserstoffsaures Salz, das Chlorhydrat von B ist leicht löslich. Von beiden Basen ließ sich je ein krystallisiertes Jodmethylat erhalten, die eine Schmelzpunktsdifferenz von 6° zeigen. Das Jodmethylat von A schmilzt bei 168°, das von B bei 174°, eine Mischprobe schmolz

[1]) M. Freund u. O. Kupfer, Ann. Chem. 384, 1 (1911).
[2]) M. Freund u. Keita Shibata, Ber. 45, 855 (1912).

schon bei 154°. Es handelt sich hier also tatsächlich um zwei verschiedene Körper, die in ihren sonstigen Eigenschaften aber völlig gleich sind.

Aus Chinolinjodmethylat und einer ätherischen Lösung von Isopropylmagnesiumbromid stellten wir das 1-Methyl-2-isopropyl-1,2-dihydrochinolin (X) dar, eine Base, die durch ihr

X 

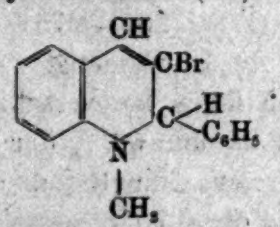
Pikrat vom Schmp. 184° gekennzeichnet ist. Durch Reduktion gelangten wir zum 1-Methyl-2-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, das wieder darauf geprüft wurde, ob es aus einem Gemisch zweier isomerer bestünde. In diesem Falle konnten wir nach der bisherigen Methode nicht zum Ziele gelangen, da die Substanz mit Halogenwasserstoff nur sehr leicht lösliche Salze bildet. Diese Tatsache läßt nun die Vermutung aufkommen, daß bei der Darstellung der Isopropyltetrahydrobase entgegen den Beobachtungen bei den beiden vorhergehend behandelten Fällen sich nur eine einzige einheitliche Base gebildet hat, während das Entstehen der ihr isomeren Base ganz in den Hintergrund getreten oder vollkommen unterblieben ist. Gegen diese Annahme spricht jedoch wieder das Ergebnis bei der Darstellung des Jodmethylats. Dabei erhielten wir ein krystallisierendes Salz, jedoch nur in einer Ausbeute von etwa 42%. Dies läßt darauf schließen, daß wieder nur ein Teil der Base zur Bildung eines festen Jodmethylats neigt, während der andere Teil, offenbar also das Isomere des ersteren, als öliges Reaktionsprodukt nicht gefaßt worden ist. Man muß daher annehmen, daß beide Bestandteile gleich leicht lösliche Chlorhydrate bilden. Hier eine Trennung der Isomeren zu erzielen, war demnach nicht möglich.

Aus den Ergebnissen der Untersuchung über die Isomerie ergibt sich, daß die zuerst gewonnenen Tetrahydrobasen aus zwei Stereoisomeren bestehen, die, falls nicht beide leicht lösliche halogenwasserstoffsaure Salze bilden, über ihre Chlorhydrate getrennt und gewonnen werden können.

Außer diesen bisher behandelten Körpern stellten wir noch nach der mehrmals angegebenen Weise das 1-Methyl-2-benzyl-1,2-dihydrochinolin dar. Da dieses jedoch nur ein zähes, schmieriges Produkt ergab, außerdem in kaum nennenswerter Ausbeute sich bildete, so konnten wir dasselbe nicht reduzieren und mußten demzufolge die weitere Untersuchung über die Isomerie unterlassen.

In einem letzten, kleinen Versuch haben wir auch das Jodmethylat des von Claus und Collischonn[1]) zuerst dargestellten β-Bromchinolins der Einwirkung einer Grignard-Lösung aus Phenylmagnesiumbromid unterworfen, um zu sehen, ob der in β-Stellung befindliche Substituent einen Einfluß auf die Reaktion ausübt. Doch auch hier erhielten wir einen Dihydrokörper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}NBr$, ein 1-Methyl-2-phenyl-3-brom-1,2-dihydrochinolin (XI):

XI



Die Freundsche Reaktion ist also anscheinend auch auf β-substituierte Chinolinjodmethylate ausdehnbar.

Die Base bildet ein Pikrat vom Schmp. 185°.

Experimenteller Teil.

Darstellung des 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolins (Formel I).

Zu 4,8—5 g getrocknetem Magnesiumpulver ($^2/_{10}$ Mol), überschichtet mit ca. 150—200 ccm absolutem Äther, gibt man 24,6 g normales Propylbromid ($^2/_{10}$ Mol) am besten in zwei Portionen zu. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, erhitzt man noch 3—4 Minuten zum gelinden Sieden. Nach dem Erkalten werden etwa 40 g von dem nach Decker[2]) hergestellten Chinolinjodmethylat in kleinen Portionen zugegeben, wobei mit

[1]) Ber. 19, 2763 (1886).
[2]) H. Decker, Ber. 33, 2276 (1900).

dem jedesmaligen Eintragen einer neuen Menge gewartet wird, bis die Reaktion nachgelassen hat. Ist die Gesamtmenge eingetragen, so wird die Mischung noch 1—2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die dunkelrote ätherische Lösung wird nach dem Erkalten unter Kühlung mit Wasser zersetzt, dann so viel verdünnte Salzsäure hinzugegeben, als zur Auflösung des entstandenen Magnesiumhydroxyds nötig ist. Dabei wird die Base von der Salzsäure aufgenommen und diese von dem darüber stehenden Äther getrennt. Letzterer wird noch ein- bis zweimal mit Salzsäure ausgezogen. Zu den vereinigten salzsauren Auszügen wird etwas festes Ammoniumchlorid zugefügt und dann die Base mittels Ammoniak in Freiheit gesetzt. Man schüttelt mehrere Male mit Äther aus, filtriert die ätherischen Lösungen und trocknet sie mit Pottasche oder Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein Öl zurück, das zuerst bei 265—275° und von dem bei nochmaliger Destillation die Hauptmenge zwischen 268—270° übergeht. Die Ausbeuten lagen bei verschiedenen Ansätzen durchschnittlich zwischen 50 und 60% der Theorie. Geht man von vollkommen benzolfreiem Chinolinjodmethylat vom Schmp. 133° aus, so kann sie bis etwa 70% gesteigert werden.

Die so erhaltene Base ist in frisch bereitetem Zustande ein goldgelbes Öl, das schon nach ganz kurzem Stehen nachdunkelt. Es tritt sehr bald Zersetzung ein, und die Farbe geht nach und nach in Dunkelbraunrot über. In Säuren löst sich die Base mit roter Farbe; sie ist leicht löslich in Salzsäure, Schwefelsäure, Alkohol und Äther, etwas weniger leicht in Eisessig, in verdünnter Essigsäure ist sie unlöslich.

I. 0,2004 g gaben 0,6120 g CO_2 und 0,1648 g H_2O.
II. 0,2666 g gaben 18,1 ccm N bei 16° und 745 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}N$:	Gefunden: I.	II.
C	83,35	83,31	— %
H	9,16	9,20	— „
N	7,49	—	7,84 „.

Pikrat. Eine Probe des 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolins wurde mit alkoholischer Pikrinsäure in geringem Überschuß versetzt und zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte in großer Menge ein gelbes Pikrat, das aus Eis-

essig umkrystallisiert wurde. Es sind filzige, büschelförmig angeordnete Nadeln, die bei 157—158° schmelzen.

I. 0,1520 g gaben 18,2 ccm N bei 16° und 747 mm.
II. 0,1492 g gaben 17,8 ccm N bei 16° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{30}N_4O_7$:	Gefunden: I.	II.
N	13,47	13,86	13,70 %

Jodmethylat (Formel II).

5 g 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolin wurden mit 5 g Jodmethyl (etwas mehr als der berechneten Menge) im zugeschmolzenen Rohr ungefähr 3 Stunden lang im Wasserbade auf 80—100° erwärmt. Das Reaktionsprodukt war manchmal krystallisiert, meist jedoch ein braunrotes, zähes Öl. Es wurde durch gelindes Erwärmen vom überschüssigen Jodmethyl befreit und dann mit wenig Alkohol angerieben. Hierbei trat Krystallisation ein. Die gelben Krystalle wurden zur Entfernung von etwa nicht in Reaktion getretenem Ausgangsmaterial mit Äther extrahiert. Das so erhaltene Jodmethylat ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 65% der Theorie.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser scheidet sich der Körper in schönen, hellgelben, regulären Rhomboedern aus. Im Schmelzpunktskolben erhitzt, fängt er bei 152—155° an, sich zu bräunen, sintert bei 158—160° unter Schäumen, erstarrt sofort wieder und schmilzt dann bei 178—180°. Der Körper ist leicht zersetzlich, zumal bei längerem Erwärmen im Trockenschrank auf etwa 130°. Erhitzt man eine kleine Probe, bis sie eben geschmolzen ist, und läßt wieder erstarren, so zeigt sie daraufhin einen Schmelzpunkt von 182—184° ohne vorheriges Sintern. Diesen Schmelzpunkt behält die Substanz auch nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol bei. Zu dem letzten Körper (Formel III) gelangt man auch, wenn man das Rohprodukt statt aus Wasser aus nicht zu wenig Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert. Es zeigt unter dem Mikroskop ebenfalls Rhomboeder, schmilzt aber unmittelbar bei 184°. Man kann also das 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolinjodmethylat durch einfaches Um-

krystallisieren aus Alkohol oder durch ganz gelindes Erwärmen, bis es gerade geschmolzen ist, in einen Körper vom Schmp. 184° verwandeln, der aber seinerseits nicht durch Umkrystallisieren aus Wasser sich wieder in ersteren zurückverwandeln läßt, sondern dann den Schmp. 184° beibehält. Die Vermutung, daß ersterer Krystallwasser enthält, ist somit nicht richtig.

Die Analysen des bei 158—160° schmelzenden Jodmethylats ergaben Zahlen, die auf 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolinjodmethylat stimmen.

A. Substanz bei 100° getrocknet:

I. 0,1300 g gaben 0,2420 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.
II. 0,1122 g gaben 0,2090 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.

B. Substanz im Exsiccator getrocknet:

III. 0,1466 g gaben 0,2734 g CO_2 und 0,0760 g H_2O.
IV. 0,2746 g gaben 10,8 ccm N bei 27° und 754 mm.
V. 0,1452 g gaben 0,1024 g AgJ.
VI. 0,0296 g verbrauchten 0,90 ccm n/10-$AgNO_3$.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}NJ$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	51,05	50,77	50,80	50,86	—	—	—	%
H	6,12	5,84	5,88	5,80	—	—	—	„
N	4,26	—	—	—	4,42	—	—	„
J	38,57	—	—	—	—	38,12	38,59	„ .

Die Analysen des bei 184° schmelzenden Jodmethylats weisen auf das Vorliegen von 2-Propylchinolinjodmethylat:

A. Bei 130° getrocknet:

I. 0,1366 g gaben 0,2480 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.
II. 0,1594 g gaben 0,1198 g AgJ.
III. 0,1980 g verbrauchten 6,29 ccm n/10-$AgNO_3$.

B. Bei 100° getrocknet:

IV. 0,1340 g gaben 0,2460 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.

C. Im Exsiccator getrocknet:

V. 0,1274 g gaben 0,2338 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.
VI. 0,3742 g gaben 15,6 ccm N bei 26° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}NJ$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	49,83	49,52	—	—	50,07	50,05	—	%
H	5,15	5,27	—	—	5,21	5,22	—	„
N	4,48	—	—	—	—	—	4,68	„
J	40,54	—	40,62	40,16	—	—	—	„ .

Der Beweis für das Vorliegen von α-Propylchinolinjodmethylat konnte auf folgendem Wege erbracht werden: 3 g des Körpers vom Schmp. 184° wurden mit 20 prozent. Salzsäure und 6 g geraspeltem Zinn zum gelinden Sieden erhitzt, bis das Zinn in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des anfangs sich bildenden Zinnhydroxyds versetzt, mit Äther mehrere Male ausgeschüttelt und der Ätherauszug mit Pottasche getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers blieb eine kleine Menge eines gelben Öles zurück, welches überdestilliert wurde. Wegen der kleinen Menge ließ sich der Siedepunkt nicht genau bestimmen. Ein Tropfen, mit Salzsäure verrieben, gab keine Krystallisation. Dagegen bildete das Öl, in einer kleinen Bombe mit Jodmethyl 2 Stunden lang im Wasserbad digeriert, ein Produkt, das sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als das Jodmethylat des 1-Methyl-2-propyltetrahydrochinolins B (vgl. später) erwies. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes lag bei 192° (soll 196—197°), eine Mischprobe mit dem, wie später beschrieben, dargestellten Jodmethylat schmolz gleichzeitig mit dem reinen Produkt selbst.

Darstellung des 1,2-Dimethyl-1,2-dihydrochinolinjodmethylats.

Das 1,2-Dimethyl-1,2-dihydrochinolin wurde nach den Angaben von M. Freund[1]) gewonnen. Die Base wurde mit etwas mehr als der nötigen Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 2—3 Stunden lang im Wasserbad auf ca. 100° erhitzt. Es bildete sich eine feste, zähe, rotbraune Masse, die nach Verjagen des überschüssigen Jodmethyls mit Alkohol angerieben, gelbrote Krystalle lieferte. Diese sind löslich in Wasser und Alkohol und können aus beiden Lösungsmitteln umkrystallisiert werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 212—213°. Die Ausbeute war gering.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

0,1254 g gaben 0,0980 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{16}NJ$:	Gefunden:
J 42,16	42,24 %.

[1]) M. Freund, Ber. 37, 4672 (1904).

1-Methyl-2-propyl-3 oder 4-brom-1,2-dihydrochinolinperbromid (Formel IV).

Zu einer Lösung des 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolins in Chloroform läßt man aus einer Bürette tropfenweise so viel einer Lösung von 15 g Brom in 100 ccm Chloroform hinzufließen, als der berechneten Menge von Atomen Brom entspricht (zu 1,8 g Öl ca. 35 ccm). Die Reaktion vollzieht sich unter Wärmeentwicklung. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber bis gelbbrauner Körper ab, der in Chloroform schwer löslich, in Wasser unlöslich ist. Er wurde aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisiert, aus dem er dann, nach Zusatz weniger Tropfen Brom, in verfilzten, strahlenförmig gruppierten Nadeln herauskommt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 158°. Die Analyse zeigte, daß vier Atome Brom aufgenommen worden sind.

I. 0,1257 g gaben 0,1414 g CO_2 und 0,0390 g H_2O.
II. 0,1202 g gaben 0,1358 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.
III. 0,1022 g gaben 0,1520 g AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}NBr_4$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	30,78	30,68	30,81	—	%
H	3,38	3,47	3,59	—	„
N	63,08	—	—	63,29	„ .

1-Methyl-2-propyl-3(4)-brom-1,2-dihydro-chinolin-jodhydrat (Formel V).

Erhitzt man das Perbromid auf dem Wasserbad unter Zusatz von etwas Alkohol mit schwefliger Säure, so tritt Lösung ein. Man erwärmt so lange unter erneuter Zugabe von Säure, bis die Lösung nur noch ganz schwach gefärbt ist, dampft dann ziemlich weit ein und gibt Jodnatrium in fester Form hinzu. Sofort scheidet sich ein gelbes, schön krystallisiertes Salz ab, löslich in Wasser und Salzsäure, aus der es bei erneutem Zusatz von Jodnatrium wieder herauskommt. Es wurde aus Alkohol unter Zusatz von schwefliger Säure umkrystallisiert. Bei 235° tritt Bräunung ein und bei 242° schmilzt das Jodhydrat.

0,0598 g gaben 0,0634 g Halogensilber.
0,0598 g enthalten AgJ + AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{17}NJBr$:		Gefunden:
Br	0,0641	0,0634 g.

Reduktion des 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolins zu 1-Methyl-2-propyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (Formel VI).

10 g 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolin wurden in 100 ccm 20 prozent. Salzsäure gelöst und mit 20 g geraspeltem Zinn ungefähr 3—4 Stunden auf dem Wasserbade oder über kleiner Flamme erwärmt, so daß eine stete Wasserstoffentwicklung im Gange war. Die anfangs rote Lösung entfärbte sich, was als Endpunkt der Reaktion angesehen werden kann. Es wurde meist dann noch so lange erhitzt, bis der größte Teil des Zinns in Lösung gegangen war. Nach dem Abkühlen wurde mit Natronlauge versetzt, bis das anfangs ausgeschiedene Zinnhydroxyd sich im Überschuß wieder gelöst hatte. Das Reduktionsprodukt wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und das Destillat ausgeäthert. Nach Trocknen des Ätherauszuges mit festem Kali und Abdunsten des Äthers ging die Substanz zwischen 270—280° über. Die Ausbeute lag zwischen 50 und 60%.

Das Produkt ist ein leichtflüssiges, hellgelbes Öl von weniger durchdringendem Geruch als die Dihydrobase.

Die Analysen der Base ergaben:

I. 0,1336 g gaben 0,4041 g CO_2 und 0,1138 g H_2O.
II. 0,1088 g gaben 0,3280 g CO_2 und 0,0940 g H_2O.
III. 0,0906 g gaben 0,2746 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.
IV. 0,2844 g gaben 19,2 ccm N bei 24° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{19}N$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	82,47	82,49	82,22	82,66	—	%
H	10,12	9,53	9,67	10,28	—	„
N	7,41	—	—	—	7,75	„.

Trennung der beiden Stereoisomeren (Formel VII u. VIII).

Base A.

Während das Basengemisch in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure sich klar löst, tritt bei der Behandlung mit Salzsäure Krystallisation auf. 7,5 g 1-Methyl-2-propyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin wurden mit 20 prozent. Salzsäure im Überschuß versetzt. Es entstand ein weißer, dicker Krystallbrei. Das feste Salz wurde gut abgesaugt, mit etwas Salzsäure nach-

gewaschen und das Filtrat ziemlich weit eingedampft, um so die letzten Spuren des krystallisierenden Chlorhydrats zu gewinnen. Die Ausbeute an festem Salz betrug ca. 3,6 g oder 40%. Dieses wurde in Wasser gelöst, durch Versetzen mit überschüssiger Natronlauge die Base frei gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Ätherauszuges mit Kali und Verdunsten des Äthers wurden 2,2 g Öl vom Siedep. 274—278° zurückgewonnen. Es ist ganz schwach gelb gefärbt und fast geruchlos (Base A).

0,1112 g gaben 0,3374 g CO_2 und 0,0998 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{19}N$:		Gefunden:
C	82,47	82,75 %
H	10,12	10,04 „ .

Chlorhydrat. Das Chlorhydrat, das beim Versetzen der Base A mit Salzsäure sich bildet, krystallisiert in langen, weißen Nadeln, die in Büscheln angeordnet stehen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und kann aus letzterem umkrystallisiert werden. Es ist sublimierbar. Dabei erhält man es in schönen, etwa $^1/_2$ cm langen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 237—238°.

Trotz mehrfachem Umkrystallisieren und Sublimieren scheint dem Chlorhydrat etwas Chlorwasserstoff hartnäckig anzuhaften, wie die Resultate der Analyse erkennen lassen.

I. 0,1226 g gaben 0,3086 g CO_2 und 0,974 g H_2O.
II. 0,1210 g gaben 0,3036 g CO_2 und 0,0956 g H_2O.
III. 0,2330 g gaben 13 ccm N bei 25° und 757 mm.
IV. 0,0930 g gaben 0,0618 g AgCl.
V. 0,1591 g gaben 0,1073 g AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}NCl$:	I.	II.	Gefunden: III.	IV.	V.	
C	69,14	68,65	68,43	—	—	—	%
H	8,94	8,89	8,85	—	—	—	„
N	6,21	—	—	6,34	—	—	„
Cl	15,72	—	—	—	16,44	16,68	„ .

Bromhydrat. Bei Zugabe von Bromwasserstoffsäure zu einer Probe des Öles A erhält man ein weißes Bromhydrat, das ebenso wie das Chlorhydrat in büschelförmig angeordneten Nadeln aus Wasser krystallisiert. Es schmilzt bei 223—224°.

Jodhydrat. Eine Lösung des Chlorhydrats in Wasser wurde mit festem Jodnatrium versetzt, wobei ein gut krystalli-

sierendes Jodhydrat erhalten wurde, das bei 168° anfängt zu sintern und bei 176° geschmolzen ist.

Jodmethylat. Eine Probe der Base B wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 2—3 Stunden im Wasserbad auf 80—100° erwärmt. Es konnte kein krystallisierendes Produkt gewonnen werden, sondern es entstand nur ein zähes Öl, das aber nicht mehr die Reaktion des Ausgangsmaterials zeigte, d. h. mit Salzsäure kein Chlorhydrat bildete.

Base B.

Aus dem, beim Absaugen des festen Chlorhydrats der Base A gewonnenen Filtrat wurde durch Natronlauge die Base B in Freiheit gesetzt und auf dieselbe Weise, wie oben bei Base A beschrieben, isoliert. Es wurden 4 g eines Öles (B) vom Siedep. 272—276° erhalten. Es ist von gelber Farbe und intensiverem Geruch als ersteres (A). Hiervon wurde nochmals eine Analyse ausgeführt.

0,0786 g gaben 0,2380 g CO_2 und 0,0720 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{19}N$:		Gefunden:
C	82,47	82,58 %
H	10,12	10,25 „

Mit Halogenwasserstoffsäuren gibt die Base, wie schon erwähnt, keine krystallisierenden Salze, sondern löst sich in den Säuren auf.

Jodmethylat. Die Base B zeigte mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur eine deutliche Reaktion. Beim Behandeln derselben mit Jodmethyl unter Druck, wie bei Base A beschrieben, gab sie ein zuerst etwas zähes Produkt, das beim Verreiben mit Alkohol krystallisierte.

Das Jodmethylat ist löslich in Alkohol, leichter noch in Wasser. Es bildet schöne, große, gezackte Blättchen von weißer Farbe, die bei 190° anfangen, sich zu zersetzen, indem Joddämpfe entweichen, und bei 196—197° zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmelzen. Es wurde durchanalysiert:

I. 0,1566 g gaben 0,2912 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.
II. 0,3004 g gaben 11,5 ccm N bei 24° und 758 mm.
0,2220 g gaben 0,1562 g AgJ.

	Berechnet für $C_{14}H_{22}NJ$:	Gefunden: I.	II.	III
C	50,74	50,72	—	— %
H	6,70	6,87	—	— „
N	4,23	—	4,50	— „
J	38,33	—	—	38,03 „

Darstellung des 1-Methyl-2-isobutyl-1,2-dihydrochinolins (Formel IX).

Aus 6,1 g Magnesium ($^1/_4$ Mol) und 46 g Isobutyljodid ($^1/_4$ Mol) in ca. 200—250 ccm absolutem Äther wurde eine Grignardlösung hergestellt und dazu nach und nach 45—50 g Chinolinjodmethylat (etwa $^3/_{16}$ Mol) zugefügt, indem mit dem Eintragen einer neuen Portion so lange gewartet wurde, bis die Reaktion nachgelassen hatte. Das Ganze wurde nach ungefähr zwei Stunden zum schwachen Sieden erhitzt, dann abgekühlt. Von einem kleinen am Boden des Gefäßes befindlichen verharzten Rückstand wurde abgegossen und die Ätherlösung vorsichtig mit Wasser zersetzt, mit verdünnter Salzsäure das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd in Lösung gebracht und die Schichten getrennt. Nach nochmaligem Ausschütteln des Äthers mit Salzsäure wurden die salzsauren Auszüge nach Zugabe von festem Chlorammonium mit konzentriertem Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, und die frei gewordene Base mit Äther aufgenommen. Nach Trocknen mit Pottasche wurde der Äther verdampft. Das zurückgebliebene Öl ging zwischen 275—285° über. Bei nochmaliger Destillation lag der Siedepunkt bei 278—280°. Die Ausbeuten waren ziemlich mäßig, sie bewegten sich zwischen 35 und 40%.

Das 1-Methyl-2-isobutyl-1,2-dihydrochinolin ist ein Öl von ziemlich unangenehmem Geruch. Es verhält sich vollkommen analog dem Methyl-propyl-dihydrochinolin, ist also leicht zersetzlich, dunkelt beim Stehen rasch nach und löst sich in Säuren mit roter Farbe.

0,1590 g gaben 0,4866 g CO_2 und 0,1318 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{19}N$:		Gefunden:
C	83,52	83,46 %
H	9,52	9,28 „ .

Pikrat. Mit Mineralsäuren konnten keine krystallisierenden Salze erhalten werden. Mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, lieferte die Base nach dem Erkalten ein aus glänzenden Nadeln bestehendes Pikrat vom Schmp. 154 bis 155°. In Eisessig ist es spielend leicht löslich. Umkrystallisiert wurde es aus heißem Alkohol. — Eine Probe der Base, die schon einige Tage gestanden hatte, gab mit alkoholischer Pikrinsäure erst eine ölige Trübung, dann trat vollständige Lösung ein. Erst nach Versetzen mit Äther und längerem Reiben konnte hieraus das Pikrat gewonnen werden.

Jodmethylat. Ein Teil des Öles wurde im Rohr mit Jodmethyl auf 80—100° erhitzt. Es entstand eine dunkelbraune, zähflüssige Masse, die sich in Alkohol leicht auflöste. Krystalle wurden nicht erhalten.

Reduktion des 1-Methyl-2-isobutyl-1,2-dihydrochinolins zum 1-Methyl-2-isobutyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

18 g Dihydrobase wurden mit 36 g Zinn und 20 prozent. Salzsäure auf gleiche Weise wie das 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolin reduziert. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, das zwischen 260—280° destillierte. Die Ausbeute war etwas über 60%.

I. 0,1590 gaben 0,4808 g CO_2 und 0,1436 g H_2O.
II. 0,3930 g gaben 27,6 ccm N bei 23° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{21}N$:	Gefunden: I.	II.
C	82,69	82,47	— %
H	10,42	10,11	— „
N	6,90	—	7,34 „.

Trennung der Stereoisomeren.

Base A.

Die Trennung der beiden Stereoisomeren verlief analog der des 1-Methyl-2-propyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolins.

Aus 7,5 g Öl wurden 3,5—3,7 g oder 40% festes Chlorhydrat erhalten, aus dem 2 g der einen isomeren Base zurück-

gewonnen wurden (A). Diese ist ein hellgelbes, fast geruchloses Öl, das bei 280—285°, die Hauptmenge bei 283° übergeht.

0,1584 g gaben 0,4780 g CO_2 und 0,1456 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{21}N$:		Gefunden:
C	82,69	82,30 %
H	10,42	10,29 „ .

Chlorhydrat. Aus der Base A vom Siedep. 280—285° wurde mit Salzsäure ein schönes, weißes Chlorhydrat erhalten, das aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisiert. Im Trockenschrank bei 110—120° sublimiert es langsam und bildet dann fast durchsichtige Krystalle. Sie schmelzen bei 223—224°.

0,1668 g gaben 0,1019 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{20}NCl$:		Gefunden:
Cl	14,91	15,11 % .

Bromhydrat. Mit Bromwasserstoffsäure wurde aus der Base A ein weißes Bromhydrat erhalten, das aus Wasser in Balken krystallisiert, die teilweise zentrisch angeordnet sind. Es schmilzt bei 225°, nachdem es vorher sintert.

Jodhydrat. Versetzt man die verdünnte wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit festem Jodnatrium, so erhält man das in Säulen krystallisierende Jodhydrat vom Schmp. 183—184°.

Jodmethylat. Mit der berechneten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 80—100° erwärmt, erhält man aus der Base A ein öliges Reaktionsprodukt, das erst nach langem Stehen an der Luft einen festen, etwas verschmierten Körper gab. Umkrystallisiert durch Lösen in absolutem Alkohol und Ausspritzen mit absolutem Äther zeigte er schöne Balken und Säulen. Er schmilzt bei 168°.

0,1650 g gaben 0,1139 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{22}NJ$:		Gefunden:
J	36,99	37,31 % .

Base B.

Aus dem durch Absaugen des festen Chlorhydrats gewonnenen salzsauren Filtrat wurden ca. 4 g Öl vom Siedep. 260 bis 266° (263°) gewonnen (B). Es ist von etwas dunklerer Farbe als A und unangenehmerem Geruch.

I. 0,1078 g gaben 0,3250 g CO_2 und 0,0964 g H_2O.
II. 0,1080 g gaben 0,3266 g CO_2 und 0,0980 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{21}N$:	Gefunden: I.	II.
C	82,69	82,22	82,48 %
H	10,42	10,01	10,29 „

Die halogenwasserstoffsauren Salze sind leicht löslich.

Jodmethylat. Wie Base A wurde auch Base B mit der berechneten Menge Jodmethyl im Rohr auf 80—100° erhitzt. Sie reagierte schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl. Als Endprodukt erhielt man einen teils schon festen Körper. Mit Alkohol versetzt, löste er sich darin auf. Nach Verdunsten desselben blieb ein erst öliges Produkt zurück, das dann nach kurzem Stehen fest wurde. Es ist ein weißer Körper, der sich spielend leicht in Äthyl- und Methylalkohol und Wasser löst. Gereinigt wurde er, ebenso wie das Jodmethylat der Base A, durch Auflösen in absolutem Alkohol und Ausspritzen mit absolutem Äther, wobei er, besonders an den Reibstellen, in schönen, dicken Krystallen, ebenfalls Balken und Säulen, herauskommt. Er schmilzt nach vorherigem Sintern bei 174°.

0,1087 g gaben 0,0740 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{22}NJ$:	Gefunden:
J 36,99	36,80 %.

Eine Mischprobe der beiden Jodmethylate von Base A und Base B schmolz bei 155°.

Darstellung des 1-Methyl-2-isopropyl-1,2-dihydrochinolin (Formel X).

27 g Chinolinjodmethylat wurden portionsweise in eine Lösung von 4,8 g Magnesium und 25 g Isopropylbromid in absolutem Äther eingetragen und weiter behandelt, wie bei der Darstellung der isomeren Propyldihydrobase angegeben. Das 1-Methyl-2-isopropyl-1,2-dihydrochinolin wurde in einer Ausbeute von gut 50% als ein gelbes, leicht zersetzliches Öl vom Siedep. 268—274° erhalten. Die Eigenschaften decken sich vollkommen mit denen seines Isomeren.

0,1496 g gaben 0,4556 g CO_2 und 0,1218 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{17}N$:		Gefunden:
C	83,35	83,06 %
H	9,16	9,11 „ .

Pikrat. Mit alkoholischer Pikrinsäure erhitzt, bildete das 1-Methyl-2-isopropyl-1,2-dihydrochinolin ein Pikrat vom Schmp. 184°. Es wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert und dabei in büschelförmig angeordneten Nadeln erhalten.

Darstellung des 1-Methyl-2-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, die wie bei derjenigen des 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolins beschrieben, ausgeführt wurde, wurde ein gelbes bis gelbgrünes Öl erhalten, das zwischen 255—275° überging. Mit Salzsäure, sowohl mit konzentrierter wie mit alkoholischer, versetzt, gab das 1-Methyl-2-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin kein festes Chlorhydrat, so daß eine Trennung der Isomeren auf diese Weise ausgeschlossen war. Mit Natronlauge wieder in Freiheit gesetzt, wurde die Base mit Äther extrahiert und destillierte nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers zwischen 260 bis 275°, wobei der Hauptanteil bei 265—266° überging.

0,1054 g gaben 0,3188 g CO_2 und 0,0948 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{19}N$:		Gefunden:
C	82,47	82,49 %
H	10,12	10,06 „ .

Jodmethylat. 1,5 g 1-Methyl-2-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin wurden mit der berechneten Menge Jodmethyl im Rohr im Wasserbad 3 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt war anfangs ölig, wurde aber nach längerem Stehen fest. Die Rohausbeute betrug etwa 1,1 g oder 42 %, so daß scheinbar nur die eine der beiden isomeren Basen ein festes Jodmethylat lieferte. Gereinigt wurde es durch Lösen in absolutem Alkohol und Ausspritzen mit absolutem Äther, wobei es in gelblichen Nadeln erhalten wurde. Seine Löslichkeit in Alkohol und Wasser ist äußerst groß. Es schmilzt nach vorherigem Sintern bei 179—180°.

Darstellung des 1-Methyl-2-benzyl-1,2-dihydrochinolins.

Bei mehreren Ansätzen, welche mit ätherischen Lösungen von 4,8 g Magnesium und 25 g Benzylchlorid unter Zusatz von 30 g Chinolinjodmethylat und nachherigem Erwärmen ausgeführt wurden, ergaben sich, trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen, immer nur sehr schlechte Ausbeuten ca. 10%) an einem Öl, welches im Vakuum bei 13—20 mm in zwei Fraktionen aufgefangen wurde. Bei 125—140° ging (ein gelbliches, bald sich trübendes Öl, bei 140—155° ein etwas dunkleres Öl über.

Fraktion 1. 125—140°.

I. 0,0920 g gaben 0,2900 g CO_2 und 0,0612 g H_2O.

Fraktion 2. 140—155°.

II. 0,0690 g gaben 0,2200 g CO_2 und 0,0472 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N$:		Gefunden: I.	II.
C	86,75	85,97	86,96 %
H	7,29	7,44	7,65 „ .

Darstellung von 1-Methyl-2-phenyl-3-brom-1,2-dihydrochinolin (Formel XI).

Das als Ausgangsmaterial notwendige β-Bromchinolinjodmethylat wurde aus dem nach Edingers Vorschrift[1]) bereiteten β-Bromchinolin durch Erhitzen mit der berechneten Menge Jodmethyl am Rückflußkühler dargestellt. Es trat Krystallbildung ein.

Das auf diese Art gewonnene β-Bromchinolinjodmethylat (10 g), das den in der Literatur[2]) angegebenen Schmelzpunkt von 265—270° besaß, wurde zu einer Grignard-Lösung aus 1,3 g Magnesium und ca. 8 g Brombenzol in 50—75 ccm Äther gegeben und nach dem Aufhören der Reaktion noch eine Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde

[1]) Edinger, dies. Journ. [2] 54, 355 (1896).
[2]) Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 50, 235 (1894).

das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt, mehrere Male mit Salzsäure ausgeschüttelt und die beiden Schichten getrennt. Aus den salzsauren Auszügen wurde nach Zugabe von Chlorammonium die Base durch Ammoniak frei gemacht und in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Pottasche oder Natriumsulfat wurde der Äther verdampft und der Rückstand bei etwa 75 mm destilliert, wobei bei 270° ein bräunliches Öl überging. Dieses Öl, das 1-Methyl-2-phenyl-3-brom-1,2-dihydrochinolin ist sehr schwach basisch und zeigt zur Salzbildung äußerst geringe Neigung. Es wurde nur eine Analyse ausgeführt:

0,1900 g gaben 0,4506 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}NBr$:		Gefunden:
C	63,99	64,68 %
H	4,70	4,85 „ .

Pikrat. Mit alkoholischer Pikrinsäure gab das 1-Methyl-2-phenyl-3-brom-1,2-dihydrochinolin anfangs ein öliges Produkt. Nach dem Erhitzen jedoch kommen schöne, gelbe Krystalle, die in Alkohol unlöslich sind. Aus Eisessig wurde das Pikrat umkrystallisiert und kam dabei in glitzernden Krystallen, in vierseitigen Blättchen, die drusenförmig angeordnet sind, heraus. Es fängt bei 175° an zu sintern und schmilzt bei 185°.

Reaktion des Knallquecksilbers mit Halogenaten und Hypohalogeniten;

von

A. Langhans.

(Eingegangen am 29. Mai 1918.)

Die Einwirkung der Halogene auf Knallquecksilber ist Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen[1]), die zur Auffindung verschiedener Abbauprodukte geführt haben. Es ist mir nun gelungen, durch Einwirkung bestimmter Halogenverbindungen, besonders des Hypobromits, zu einer neuen, in der Literatur bisher nicht beschriebenen Reaktion und zu einem neuen Abbauprodukt zu gelangen, das mit als Beweis für die Carbyloximstruktur des Knallquecksilbers herangezogen werden kann.

Zunächst seien einige Literaturbelege für die Einwirkung der Halogene auf Knallquecksilber gegeben.

Kekulé[2]) fand im Jahre 1857, daß bei Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendiertes Knallquecksilber Chlorcyan und Chlorpikrin, ein stechend riechendes Öl, entstanden; er formulierte die Reaktion folgendermaßen:

$$CN.C(NO_2)Hg + 3Cl_2 = CCl_3.NO_2 + CNCl + HgCl_2.$$

Holleman zeigte später[3]), daß die Reaktion keineswegs so einfach verläuft, wie Kekulé annahm, sondern daß Chlorcyan und Chlorpikrin nur als Nebenprodukte komplizierter Reaktionen entstehen.

---

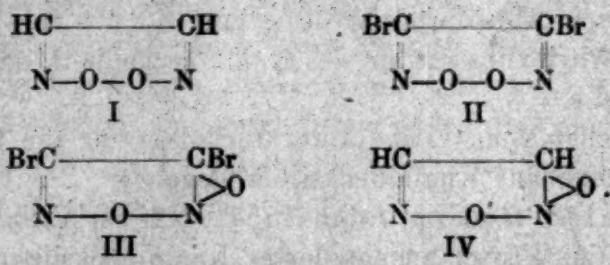
[1]) Vgl. Wieland, Die Knallsäure, Stuttgart 1909. Wieland, Ber. 42, 4192 (1909). Die Einwirkung von Chloraten und Hypochloriten scheint niemals Gegenstand einer Untersuchung gewesen zu sein.

[2]) Ann. Chem. 101, 200 usw. (1857); vgl. auch Wieland, Die Knallsäure, S. 7, 42 usw.

[3]) Vgl. Wieland, Ber. 42, 4192 (1909).

Kekulé studierte auch die Einwirkung des Broms auf Knallquecksilber[1]) und fand im Jahre 1858, daß Brom anders als Chlor damit reagiert: Er entdeckte nämlich eine feste Substanz, $C_2O_2N_2Br_2$, in der er einen Ersatz des Hg-Atoms durch zwei Bromatome an dem im übrigen intakt gebliebenen Knallsäuremolekül annahm; er betrachtete das Produkt als Dibromnitroacetonitril, $CN.C(NO_2)Br_2$.

Die Untersuchungen Kekulés sind dann später von Holleman wieder aufgenommen worden, der nachwies, daß in dem Kekuléschen Körper nicht, wie dieser vermutet hatte Dibromnitroacetonitril, sondern ein Dibromfuroxan vorlag.[2]) Holleman nahm freilich für Knallquecksilber bzw. Knallsäure die Glyoximperoxydformel (I) an, so daß er dem Bromderivat die Formel eines Dibromglyoximperoxyds (II) gab. Die richtige Furoxanformel (III) wurde ihm erst von Wieland beigelegt, als neuere Untersuchungen ergeben hatten, daß den sämtlichen Glyoximperoxyden eine asymmetrische Formel zukommt, d. h. diejenige des Furoxans (IV).



Ein zweiter Beweis dafür, daß bei Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber kein Dibromnitroacetonitril entsteht, wurde durch Steinkopf[3]) erbracht, der das wirkliche Dibromnitroacetonitril aus Nitroacetonitril, Ammoniak und Brom darstellte. In seinen Eigenschaften ähnelt es allerdings etwas den aus Knallquecksilber erhaltenen Produkten; denn es ist ein schweres, dunkles, die Augen zu Tränen reizendes Öl. Beim fraktionierten Destillieren im Vakuum geht die Hauptmenge bei 57—58° über, bei 30° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse.

---

[1]) Ann. Chem. 105, 281 (1858).
[2]) Vgl. Wieland, Ber. 42, 4192 usw. (1909).
[3]) Ber. 41, 1051 (1908).

Mit der Einwirkung von Jod auf Knallquecksilber hat sich ebenfalls schon Kekulé beschäftigt (a. a. O.). Er gab Jod zu Knallquecksilber, welches in Alkohol fein verteilt war; es wurde leicht Quecksilberjodid gebildet. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterblieben einige farblose, jodhaltige Krystalle, die ähnlich wie Chlorpikrin rochen; ihre Reindarstellung gelang nicht.

Die Jodierungsversuche sind später von Sell und Biedermann[1]) wieder aufgenommen worden. Sie suspendierten Knallquecksilber in Äther und gaben so lange Jod in kleinen Portionen hinzu, bis neben rotem Quecksilberjodid kein Knallquecksilber mehr vorhanden war; dann wurde filtriert und eindunsten gelassen, wobei noch eine große Menge Quecksilberjodid erhalten wurde. Wegen der großen Löslichkeit letzteren Körpers in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mußte wiederholt aus Äther umkrystallisiert werden, bis eine analysenreine Substanz erhalten wurde. Die Analyse stimmte auf einen Körper von der Formel des Dijodnitroacetonitrils.

Bei Einwirkung auf Knallquecksilber verhalten sich demnach die Halogene verschieden: Chlor gibt vorwiegend Chlorpikrin, Brom neben Brompikrin kein Dibromfuroxan, Jod nur Dijodnitroacetonitril oder, wie es hier wohl ebenfalls heißen muß, Dijodfuroxan. Mit anderen Worten: von den Halogenen greift Chlor am meisten, Jod am wenigsten tief in das Molekül des Knallquecksilbers ein.

I. Den Anfang meiner eigenen experimentellen Untersuchungen bildeten solche über die Einwirkung des Kaliumchlorats und Kaliumbromats auf Knallquecksilber.

Der Gedanke daran war eigentlich recht naheliegend, weil sowohl in den verschiedensten Zündsätzen, wie in den Zündpillen für Sprengkapseln Knallquecksilber zusammen mit Kaliumchlorat vorkommt, wodurch die Frage auf der Hand lag, wie Kaliumchlorat auf Knallquecksilber einwirken möchte. Den eigentlichen Anstoß zu den Versuchen gab denn auch die Beobachtung, daß Zündpillen, bestehend aus 86% Knallquecksilber und 14% Kaliumchlorat, beim Übergießen mit konzen-

[1]) Ber. 9, 89 (1876).

trierter Salzsäure vorübergehend eine blaugrüne Färbung annehmen, die gleich darauf unter Gasentwicklung verschwindet. Daraufhin wurden verschiedene Versuche mit Lösungen von Kaliumchlorat angestellt, die in den verschiedensten Konzentrationen zusammen mit konzentrierter Salzsäure auf Knallquecksilber zur Einwirkung gebracht wurden. Es wurde hierbei in wechselnder Menge eine blaue Verbindung erhalten. Ein analoger Körper entstand bei der Einwirkung von Kaliumbromat und Salzsäure auf Knallquecksilber. Beim Chlorat wurde die beste Ausbeute bei folgender Versuchsanordnung erhalten: 5 g trocknes, graues Knallquecksilber werden in 100 ccm einer 5 prozent. $KClO_3$-Lösung eingetragen, dazu in einzelnen Portionen 35 ccm konz. HCl gegeben: es löst sich alles Knallquecksilber unter schwacher Reaktion zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Auf Zusatz von mehr konz. HCl färbt sich die Lösung grün, dann unter Gasentwicklung hochgelb. Nach 24 stündigem Stehen ist die Lösung himmelblau gefärbt; ein geringer Bodensatz einer dunkelblauen Flüssigkeit hat sich gebildet. Das bei der Reaktion entwickelte Gas ist Stickstoff, der seine Entstehungsursache in der Einwirkung des durch die HCl aus dem Knallquecksilber entwickelten Hydroxylamins auf das Chlorat haben wird. Denn nach einer Arbeit von Schlötter[1]) kann man beim Versetzen einer Bromat- oder Chloratlösung mit Hydroxylaminsulfat und konz. HCl keine Cl- oder Br-Entwicklung wahrnehmen, sondern beim Erwärmen entweicht freier Stickstoff nach der Gleichung:

$$2KBrO_3 + 6NH_2OH = 2KBr + 9H_2O + 3N_2 + 3O.$$

Die Reduktion verläuft quantitativ.

Eingehender als die Chlorat- wurde die Bromatreaktion verfolgt. Es wurden Versuche mit verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen (bis zu kochender Bromatlösung) angestellt. Folgende Anordnung ergab das günstigste Resultat:

7 g graues, trocknes Knallquecksilber wurden in die 20-fache Menge kalter 6 prozent. Kaliumbromatlösung = 140 ccm geschüttet: keine Reaktion oder Lösung. Dazu wurden in

[1]) Z. f. anorg. Chem. 37, 164 (1903).

Portionen von 5 ccm, im ganzen 30 ccm, konz. HCl gegeben. Bei jedesmaligem Zugeben fand Entwicklung eines gelblichen, erstickend riechenden Gases (BrO_2?) statt, während die Lösung sich erst grünlichgelb, dann bräunlich färbte, im übrigen aber ziemlich klar blieb. Nachdem alle HCl eingetragen war, trübte sich die Lösung, die sich etwas erwärmt hatte, grünlich und schied ein dunkelblaues, smaltefarbenes Öl ab. Nach 24 Stunden Stehens war die Lösung bräunlich und klar geworden; sie wurde abgegossen und die blaue Bodenflüssigkeit so lange gewaschen, bis die saure Reaktion verschwunden war; es entwickelte sich dabei ein die Augen zu Tränen reizender Geruch. Blieb die ausgewaschene blaue Flüssigkeit längere Zeit unter reinem Wasser stehen, so färbte sich letzteres bräunlich, ein Zeichen einer beginnenden Zersetznng. Ein Waschen mit Alkohol oder Äther war nicht angängig, weil das blaue Produkt sich in beiden löste und nach kurzer Zeit zu zersetzen anfing, was sich in einem Farbenwechsel über Rot, Braun, Grün in Gelb kundgab. (Über die sonstigen Eigenschaften vgl. unten!)

Die vom blauen Bromkörper dekantierten Flüssigkeiten wurden mit Soda genau neutralisiert, wobei sie farblos wurden; dann wurde auf dem Dampfbad eingedampft, wobei zunächst ein körniger, weißer Niederschlag erhalten wurde, der sich nach dem Auswaschen und Trocknen als im Wasser unlöslich erwies.

Je 0,2 g in warmem Königswasser gelöst und elektrolysiert ergaben:

0,1713 g Hg = 85,65% Hg.
0,1707 g Hg = 85,35% Hg.

Der Körper enthielt wenig Brom und stellt wahrscheinlich ein Oxybromid dar. Der übrige zur Trockne verdampfte Rückstand war leicht löslich in Wasser und erwies sich als ein Gemenge von Mercuribromid und Alkalibromiden.

Zum Beweise dafür, daß die eben beschriebene Reaktion zur Gewinnung des blauen Bromids auch anders verlaufen kann und demnach im Einklang mit den eingangs angeführten Literaturzitaten steht, wonach die Reaktionen der Halogene mit Knallquecksilber unter Umständen verschiedene Wege gehen, seien einige weitere Beispiele angeführt; es sind dieses Gruppenbeispiele, da jedes von ihnen öfter ausgeführt wurde.

(Bemerkt sei noch, daß auch Kontrollversuche mit Bromat und HCl allein angestellt wurden, bei denen niemals eine Färbung erhalten wurde!)

a) 50 g feuchtes, graues, unter der Handpresse abgepreßtes Knallquecksilber (= 40 g trocknes) wurden in 400 ccm 6 prozent. Bromatlösung gegeben, dazu in 4 Portionen 180 ccm konz. HCl gesetzt: ziemlich heftige Reaktion unter starker Erwärmung. Als alles eingetragen war, färbte sich die ganze Lösung himmelblau, dann wurde sie farblos und gab keine Spur des blauen Produktes. Nachträgliches Zusetzen von Bromat allein hatte keinen Erfolg, wohl aber wurde die Abscheidung des blauen Körpers erzielt, wenn noch 200 ccm Bromatlösung + 30 ccm HCl zugefügt wurden, die zuerst keine Reaktion gaben, nach kurzer Zeit aber eine Gelbfärbung und dann Bildung der blauen Verbindung hervorbrachten.

b) 10 g graues, trocknes Knallquecksilber wurden in 200 ccm 5 prozent. Bromatlösung eingetragen, dazu 45 ccm konz. HCl in einigen Portionen gegeben, wobei die Temperatur von 18° auf 45° stieg. Innerhalb von 2 Minuten war alle HCl eingetragen. Bereits nach 5 Minuten begann die Abscheidung des blauen Bromids aus der grünblauen Lösung; nach 12 Stunden war die Abscheidung beendigt; die überstehende Lösung war bräunlich. Die Ausbeute an reinem, säurefrei gewaschenem Bromid (zweckmäßig wird mit verdünntem Alkali gewaschen!) betrug 3,8 g.

c) Wurde zu dem in die Bromatlösung eingetragenen Knallquecksilber vor dem Zugeben von HCl Spiritus zugesetzt und dann HCl hineingegeben, so war die Reaktion außerordentlich stürmisch. Das blaue Produkt wurde nicht erhalten, sondern es trat eine tief rostbraune Färbung ein.

d) 7,5 g graues, trocknes Knallquecksilber waren in 34 ccm HCl gelöst worden; sie wurden dann nach und nach in 180 ccm 5 prozent. Bromatlösung eingetragen. Die Reaktion verlief ziemlich mäßig; zu Anfang trat eine Gelbfärbung ein, die allmählich zu einer rotbraunen wurde, während eine geringe Trübung erfolgte. Nach 24 Stunden war die Lösung klar und rotbraun ohne Spur eines blauen Körpers. Die Lösung wurde mit Chloroform durchgeschüttelt, die Chloroformlösung über Chlorcalcium getrocknet, filtriert und verdunsten gelassen. Es hinterblieben zwei gelbe, schwere Öle, die nach Essigsäure rochen.

e) Es wurde eine Versuchsreihe angestellt, um zu sehen, ob die Bromatreaktion zum analytischen Nachweis des Knallquecksilbers benutzt werden könnte. 5,5 g graues, trocknes Knallquecksilber wurden in 5 ccm 20 prozent. HCl aufgelöst; ohne von dem entstehenden geringen weißen Niederschlag abzufiltrieren, wurde die Lösung, und zwar jedesmal 2,5 ccm, zu folgenden Reaktionen benutzt (vgl. nachstehende Tabelle). Es zeigt sich dabei die Trägheit des Chlorats gegenüber dem Bromat, denn aus ersteren Reaktionslösungen konnte auch bei längerem Stehen, durch Erwärmen usw., keine Spur eines blauen Körpers erhalten werden.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß auch die Bromatversuche kein blaues Bromid lieferten, wenn die ursprüngliche Lösung von Knallquecksilber in HCl nicht gleich, sondern erst nach 2—3 stündigem Stehen zugegeben wurde.

Zusatz	Reaktion und Färbung beim Zusatz	Weitere Reaktion innerhalb der ersten 2 Stunden	Befund nach 12 Stunden
1. 5 ccm $KBrO_3$ (5 prozent.)	Schwache Gasentwicklung. Zuerst braunrot, im nächsten Augenblick gelb	Nach 2 Stunden trübe, bräunlich; am Boden eine braune Flüssigkeit	Wie nach 2 Stunden
2. 10 ccm $KBrO_3$ (5 prozent.)	„	Nach 5 Min. grünlich gefärbt; nach $^1/_2$ Stde. Ausscheidung des blauen Produktes	Wie nach 2 Stunden
3. 20 ccm $KBrO_3$ (5 prozent.)	„	Nach 15 Min. grünlich gefärbt; nach $^3/_4$ Stdn. Ausscheidung des blauen Produktes	Wie nach 2 Std., es ist mehr blaues Produkt entstanden als in Nr. 2
4. 5,0 ccm $KBrO_3$ 2,5 ccm konz. HCl	Heftige Reaktion; braune Färbung	—	Klar, braun, kein blaues Produkt entstanden
5. 10 ccm $KBrO_3$ 2,5 ccm konz. HCl	Heftige Reaktion; hellgelbe Färbung	—	Blaues Prod. ist entstanden, etwa so viel wie in Nr. 2
6. 20 ccm $KBrO_3$ 2,5 ccm konz. HCl	„	—	Wie Nr. 4
7. 5 ccm $KClO_3$ (5 prozent.)	Keine Reaktion; keine Färbung	—	Unverändert
8. 10 ccm $KClO_3$ (5 prozent.)	„	—	„
9. 20 ccm $KClO_3$ (5 prozent.)	„	—	„
10. 10 ccm $KClO_3$ 2,5 ccm konz. HCl	„	—	Schwach gelblich, unverändert

f) Versuche, die Einwirkung des Chlorats durch Zusatz von KBr- oder KJ-Lösung zu verstärken, hatten ein negatives Ergebnis.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich demnach:

1. Bromat wirkt energischer als das Chlorat auf Knallquecksilber ein.

2. Es ist zur Erzielung einer möglichst großen Ausbeute an blauem Produkt ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis zwischen Bromat und HCl notwendig (vgl. e 1—6). Ist das blaue Produkt nicht entstanden, so läßt es sich auch durch weiteren alleinigen Zusatz von Bromat nicht erhalten, sondern es muß auch noch HCl zugefügt werden.

3. Auch die Menge des Knallquecksilbers steht in einem Verhältnis zu der Menge der angewandten Reagentien. 1 Teil trocknes Knallquecksilber erfordert mindestens die 20—25 fache Menge an 5 proz. Bromatlösung — d. h. 1—1,1 Teil $KBrO_3$ —, ferner die 4—5 fache Menge konz. Salzsäure.

II. Einwirkung von Hypochlorit und Hypojodit.

a) Verwendet wurde käufliche Javellesche Lauge. Beim Übergießen von weißem Knallquecksilber mit einem großen Überschuß der Lauge tritt nach einigen Minuten eine rotgelbe Färbung ein, gleichzeitig findet Gasentwicklung statt. Beim Umschütteln erfolgt eine neue Gasentwicklung; die Färbung verschwindet allmählich. Wird von Anfang an gekocht, so bildet sich von obenher ein hochroter Niederschlag, der beim Versetzen mit HCl unter Aufschäumen sofort in Lösung geht: Die klare Lösung ist hellblau gefärbt! Also ist auch hier ein Teil der blauen Halogenverbindung entstanden, die mit Chlorat gewonnen wurde.

Die Reaktion mit KOCl verläuft jedenfalls verschieden, je nachdem ob Knallquecksilber oder Lauge im Überschuß angewendet wird. Wird Knallquecksilber von vornherein mit einem Überschuß von KOCl gekocht, dann wird leicht das ganze Knallquecksilber zersetzt, indem rotes HgO und lösliches $HgCl_2$ entsteht; wird vom HgO abgegossen, und dieses mit neuem KOCl aufgekocht, so geht das HgO nicht mehr in Lösung. Ist aber von Anfang an mehr Knallquecksilber vorhanden, als offenbar der eben angegebenen Konzentration entspricht, so bildet sich beim Kochen mit KOCl zunächst zwar auch ein Teil HgO, das aber gleich darauf in farblose Lösung übergeht, während noch unverändertes Knallquecksilber vorhanden ist. Bei Zusatz von neuem KOCl scheidet sich wieder HgO ab, das dann wieder in Lösung geht und so fort, bis

eine völlige Lösung des Knallquecksilbers entstanden ist (Einwirkung von KOCl auf metallisches Hg, Bildung von HgO).[1])

Daneben wurde dann noch eine 3. Reaktion beobachtet:

6 g graues Knallquecksilber wurden mit 50 ccm Lauge stehen gelassen; nach einigen Minuten trat unter Erwärmung Gelbfärbung auf, die bald wieder verschwand. Es wurden nun 50 ccm Wasser und 50 ccm Lauge zugesetzt und auf dem Wasserbad erwärmt: nach $^1/_2$ Stunde war das ganze Knallquecksilber zersetzt und eine citronengelbe Lösung entstanden. Desgleichen wurden 16 g graues Knallquecksilber mit 50 ccm Lauge stehen gelassen, dann mit 40 ccm Wasser und 20 ccm Lauge auf dem Wasserbad erwärmt. Die Erscheinungen waren dieselben wie eben beschrieben, nur dauerte es etwas länger, bis alles Knallquecksilber in die gelbe Emulsion verwandelt war. Die gelben Emulsionen wurden abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet.

In HNO_3 gelöst und elektrolysiert ergaben je 0,2 g:

0,1702 g Hg = 85,10 % Hg.
0,1697 g Hg = 84,85 % Hg.

Dieser Wert, der auf HgCl mit 84,92 % stimmen würde, wozu aber die gelbe Farbe nicht paßt, deutet vielleicht auf eine basische Mercuri-Mercuroverbindung; z. B. würde sich berechnen für eine Verbindung aus

$$1\ \text{Mol HgO} + 1\ \text{Mol HgOCl} = \frac{92{,}58 + 79{,}52}{2} = 86{,}92\ \%\ \text{Hg}.$$

Beim Eindampfen der von der gelben Emulsion abdekantierten Lösung wurde ein Teil Sublimat erhalten. Die ganze Reaktion mit KOCl ist demnach in den beiden letzten Fällen einen komplizierten Weg gegangen.

Vorweg bemerkt sei, daß sich die Einwirkung des KOCl auf Knallquecksilber typisch von der weiterhin zu beschreibenden des Hypojodits und Hypobromids unterscheidet, weil bei den beiden letzteren nur kleine Spuren HgO entstehen, welches beim ersteren das Hauptprodukt ausmacht.

Hingewiesen sei auf meine a. a. O. erwähnten Versuche, wonach beim Elektrolysieren von Knallquecksilber in einer NaCl- oder KCl-Lösung ähnliche Erscheinungen wie mit KOCl auf-

[1]) Vgl. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Bd. II, S. 355 (1903).

treten, die ihre Erklärung darin finden, daß an der Anode freiwerdender Sauerstoff offenbar einen Teil des KCl in KOCl umwandelt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Knallquecksilber durch Einwirkung des Hypochlorits allmählich zerstört wird; auch die Knallquecksilber haltigen Zündsätze werden durch KOCl deutlich rot gefärbt, ein Zeichen, daß auch in ihnen das Knallquecksilber zerstört wird, desgleichen die chlorathaltigen Zündpillen. Die Hypochlorite könnten deshalb sehr wohl zu den Mitteln zählen, die einmal Knallquecksilberabfälle unschädlich machen, dann aber auch zur Säuberung der Hände von Knallquecksilberstaub dienen können bei den Arbeitern, die mit Knallquecksilber zu tun haben und jetzt Schwefelnatriumlösung nehmen, die sie ungern gebrauchen wegen des Geruches und des entstehenden schwarzen Schwefelquecksilbers. Erwähnt sei der Vorschlag von Dr. Sack in der Zeitschrift „Soziale Medizin und Hygiene“[1]), der allgemein zum Reinigen der Hände von Metallarbeitern Chlorkalk empfiehlt. Chlorkalk wirkt nun nach meinen Untersuchungen kalt wenig auf Knallquecksilber ein. Beim Erhitzen in einer Chlorkalksuspension wird Knallquecksilber unter Bildung von rotem HgO zerstört.

Daß die Bildung der mehrfach erwähnten blauen Halogenverbindung auf zwei Faktoren zurückzuführen ist, nämlich

1. auf Oxydation,

2. auf Chlorierung (Jodierung, Bromierung), welche beiden Funktionen sowohl im Hypochlorit wie im Chlorat vorhanden sind, geht noch aus zwei anderen Versuchen hervor. Bei der Behandlung von Knallquecksilber mit Königswasser wird ebenfalls das Auftreten einer grünblauen Färbung, verbunden mit dem beschriebenen zu Tränen reizenden Geruch, beobachtet. Auch die Mutterlauge von der Knallquecksilberdarstellung wird mit konz. HCl blaugrün, weil die HCl einmal das darin vorhandene Knallquecksilber löst, andererseits mit der HNO_3 Königswasser bildet. Dieselbe Erscheinung — der Geruch war allerdings hierbei kaum wahrzunehmen — trat ein, als eine frische Lösung von Knallquecksilber in konz. HCl mit 2 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung übergossen wurde; es erfolgte eine

[1]) Vgl. „Sprengstoffe, Waffen und Munition“ 1917, Nr. 34, S. 24.

stürmische Gasentwicklung, während gleichzeitig eine, allerdings schnell verschwindende, Blaugrünfärbung in Erscheinung trat; außerdem trat starke Erwärmung ein. (Konz. HCl allein, mit H_2O_2 versetzt, erwärmt sich nur, ohne eine Spur von Gasentwicklung zu ergeben.) Die Reaktion tritt in gleicher Weise ein, wenn das Knallquecksilber in der H_2O_2-Lösung suspendiert und dann die HCl zugesetzt oder in die vorher bereitete, abgekühlte Lösung der HCl- und der H_2O_2-Lösung eingetragen wird. In jedem Falle wird eine völlige wasserklare Lösung erzielt, die nach einigem Stehen den durchdringenden, zu Tränen reizenden Geruch annimmt. Sie gibt mit KJ rein rotes HgJ_2; in alkalischer Lösung tritt Selbstreduktion ein, denn Soda erzeugt einen weiß-gelblichen Niederschlag, der mit Sodaüberschuß nach einigen Minuten schwarz wird, sich nicht mehr ganz in H_2SO_4 löst und mit KJ grünes Jodür gibt.

Wird eine Lösung von Knallquecksilber in HCl, die zwei Stunden gestanden hat, mit H_2O_2 versetzt, so gibt sie nur noch eine minimale Grünfärbung, ein Beweis, daß, wie später ausführlich erörtert wird, die Lösung des Knallquecksilbers in HCl nicht sofort die Bruchstücke, Hydroxylamin und Ameisensäure, sondern zuerst Hydroxamsäure ergibt, deren Derivat das blaue Produkt ist.[1]) In eben diesem Sinne ist auch die Angabe in Beilstein[2]), wonach Knallnatrium bei Oxydation mit H_2O_2: CO_2, NH_3, HCN ergibt, erst richtig, wenn man die letzte Phase der Oxydation ins Auge faßt.

Durch welche Chlor–Sauerstoff-Kombination übrigens die Bildung des blauen Körpers hervorgerufen wird, ist zweifelhaft; denn außer dem Hypochlorit kommt auch Chlorit in Frage, $NaClO_2$, d. h. Verbindungen der chlorigen Säure. Denn nach einer neueren Mitteilung von Vaubel und Knocke[3]) über das Lösungsvermögen von Hypochloriten gegenüber metallischen Antimonflecken haben die Autoren gefunden, daß ältere Hypochloritlösungen die Antimonflecken auflösen, und daß diese Fähigkeit der allmählich aus dem Hypochlorit gebildeten chlorigen Säure zukommt.

---

[1]) Wieland, Die Knallsäure S. 13.
[2]) Organ. Chemie, Bd. I, S. 13.
[3]) Chemiker-Ztg. 1916, S. 209.

In eben diesen Zusammenhang gehört eine Reaktion des Knallquecksilbers, die ich gelegentlich einer ganz anderen Versuchsreihe auffand, die aber erst in Verbindung mit den Versuchen über die Einwirkung der Halogene auf Knallquecksilber richtig gewertet werden konnte.[1])

Technisches Natriumnitrit (mit etwas Nitrat verunreinigt) gibt in konz. Lösung, mit verdünnten Säuren übergossen, eine grünliche Färbung (herrührend von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen). Es wurde eine so verdünnte Nitritlösung, ca. 2 proz., hergestellt, daß auf Zusatz von verdünnten Säuren weder eine Gasentwicklung, noch Grünfärbung eintrat. Zu dieser Nitritlösung wurde eine Lösung von Knallquecksilber in Cyankalium gegeben, desgleichen als Kontrollprobe reine Cyankaliumlösung. Wurde darauf verdünnte HCl zugefügt, so blieb die reine Cyankaliumlösung unverändert, während sich die knallquecksilberhaltige Lösung intensiv blaugrün bis smaragdgrün färbte; die Färbung war ziemlich beständig. [Diese für Knallquecksilber typische Reaktion erinnert an die von Buschi für Quecksilbercyanid.[2]) Letzteres gibt beim Erwärmen mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung und Ansäuern mit HCl eine Rotfärbung.] Obige Blaufärbung erinnerte an die blauen Halogenprodukte des Knallquecksilbers, doch war in diesem Falle auch eine andere Annahme möglich, da der blaue Körper naturgemäß in einer viel zu winzigen Ausbeute entstanden war, um ihn isolieren und analysieren zu können. Nach Wieland, Die Knallsäure, S. 21, wird salpetrige Säure an Knallquecksilber addiert; denn Palazzo erhielt beim Ansäuern einer Lösung von Knallnatrium und $NaNO_2$ Methylnitrolsäure:

$$C{=}NOH + HNO_2 = \begin{matrix} O_2N \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{-}NOH.$$

Die Nitrolsäuren sind nach Beilstein[3]) feste, ungefärbte Verbindungen. Dagegen sind die Pseudonitrole feste Körper, die beim Erhitzen zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen, auch in Alkohol und Chloroform blaue Lösungen geben. Es wäre nun nicht unmöglich, daß Knallquecksilber anders reagierte

[1]) Z. f. analyt. Chem. 57, 402 (1918).
[2]) Z. f. analyt. Chem. 37, 344 (1898).
[3]) Organ. Chemie, Bd. I, S. 202.

als Knallnatrium, wie denn derartige Reaktionen bekannt sind; freilich müßten zum Zustandekommen eines Pseudonitrols 2 Mol Knallquecksilber zusammen aufeinander einwirken. In sehr einfacher Weise ließ sich zeigen, daß in der mit HNO_2 und Knallquecksilber erhaltenen blauen Verbindung kein Pseudonitrol, sondern eine jener blauen Halogenverbindungen vorlag; denn die Blaufärbung trat nur ein beim Ansäuern mit HCl, aber nicht mit H_2SO_4 oder HNO_3, ein Beweis, daß das Halogen sich am Zustandekommen der blauen Verbindung beteiligt.

b) Das Alkalihypojodit wurde nach Graham-Otto[1]) hergestellt. Nach der Gleichung

$$2\,KOH + 2\,J = KJ + KOJ + H_2O$$

wurden 10 g KOH in 100 ccm Wasser gelöst und mit 22,7 g Jod versetzt. Nach Graham-Otto ist das Hypojodit nicht beständig, sondern wandelt sich beim Stehen in Jodat um. Die dargestellte Lösung, mit Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt, ist rotbraun. Sie löst Knallquecksilber beim Umschütteln fast momentan auf.

Eine zweite Lösung wurde in der Weise bereitet, daß 85 ccm der normalen Lösung mit 25 ccm 10 prozent. Kalilauge versetzt und auf 250 ccm aufgefüllt wurden. Es entstand eine hellgelbe Lösung, die Knallquecksilber beim Erwärmen unter Gasentwicklung leicht auflöste. (Nach Graham-Otto erhält man selbst bei Einwirkung von 1 Atom Jod auf eine konz. Lösung von 2 Mol. KOH eine gelbe Lösung von Hypojodit.)

III. Einwirkung von Hypobromit.

Die Darstellung des KOBr geschah in Anlehnung an Graham-Otto[2]); danach sind die verschiedenen, nach Konzentrationen wechselnden Lösungen gelbliche, bleichende Flüssigkeiten, die beim Erwärmen Brom, aber keine unterbromige Säure abgeben und ihr Bleichvermögen verlieren; organische Stickstoffverbindungen zersetzen sie unter Entwicklung von Stickstoff.

---

[1]) Anorgan. Chemie, Bd. I, S. 487.

[2]) Anorgan. Chemie, Bd. I, S. 417; vgl. auch Kretzschmar, Einwirkungen von Brom auf Alkali, Chemiker-Ztg., Repert. 1904, S. 330.

Nach der Gleichung:

$$2\,KOH + 2\,Br = KBr + KOBr + H_2O$$

erfordern 10 g KOH 14,3 g Brom oder 4,5 ccm (spez. Gew. = 3,187). Es wurden drei Lösungen hergestellt:

a) 10 g KOH in 100 ccm Wasser gelöst, dazu 4,5 ccm Brom; diese der Gleichung entsprechende Lösung ist intensiv gelb gefärbt.

b) 10 g KOH in 100 ccm Wasser gelöst, dazu 5 ccm Brom; pro 1 ccm = 0,05 ccm = 0,16 g. Sie ist rotgelb gefärbt und setzt nach einiger Zeit einen weißen Niederschlag ab, während die Farbe bestehen bleibt.

c) 50 ccm von Lösung b wurden mit 2 g KOH in 10 ccm Wasser versetzt; diese Lösung enthält also freies Alkali; denn auf 100 ccm kommen 11,7 g KOH und 4,17 ccm Brom. Die Lösung ist hellgelb gefärbt.

Diese drei Lösungen wirken auf Knallquecksilber ganz verschieden ein.[1]) (Sie müssen absolut kalt angewendet werden!)

Lösung a färbt das Knallquecksilber unter starker Gasentwicklung und Temperatursteigerung rotgelb — Bildung von HgO —, eine Lösung tritt nicht ein. Es wurde abfiltriert, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet, wobei derselbe sich gelb, oberflächlich sogar etwas grünlich färbte. Er besteht wahrscheinlich aus basischen Mercuro- und Mercuribromiden. Das ursprüngliche Filtrat trübt sich immer von neuem durch Ausscheiden eines gelblichweißen Körpers.

Lösung b wirkt folgendermaßen: Wird weißes oder graues Knallquecksilber mit der 5—10fachen Menge der Lösung übergossen, so färbt sie sich nach einigen Sekunden bei ruhigem Stehen olivgrün, dann himmelblau; schneller geht die Reaktion beim Schütteln vor sich, wobei sich das ganze Knallquecksilber binnen wenigen Sekunden in ein lebhaft blaugefärbtes Produkt verwandelt und zugleich ein zu Tränen reizender Geruch auftritt.

Dies ist die analytisch brauchbare Reaktion auf Knallquecksilber, die außerordentlich charakteri-

[1]) Zincke-Kuchenbecker, Wirkungen von Chlorkalk auf Diazo- und Isodiazoverbindungen; Ann. Chem. 330, 1 (1904).

stisch ist und unbedingt als analytische Reaktion ausgewertet werden kann.

Allzuwenig Knallquecksilber darf allerdings nicht genommen werden, doch gelingt die Reaktion eindeutig noch mit weniger als 0,1 g. Die besten Mengenverhältnisse sind: 0,3 g Knallquecksilber in 5 ccm Wasser suspendiert, dazu 20 ccm von Lösung b gegeben und umgeschüttelt: binnen wenigen Sekunden ist die Blaufärbung eingetreten.

Das Eintreten der Reaktion ist offenbar an das Vorhandensein von Brom geknüpft; denn sie tritt weder mit Lösung a, noch mit Lösung c ein. Ich verwendete daraufhin auch Lösungen, die mehr freies Brom enthielten als Lösung b; es tritt auch dann die Bildung der blauen Verbindung ein, allein man kommt mit steigendem Bromgehalt an eine Grenze, wo die entstehende Verbindung nicht mehr blau, sondern braun gefärbt ist. In Wirklichkeit ist aber auch in diesem Falle die blaue Verbindung entstanden, welche, wie später beschrieben wird, leicht Brom aufnimmt und dadurch braun gefärbt wird. Das dabei aufgenommene Brom haftet sehr locker; denn wenn man die braune Verbindung mit dem Scheidetrichter abhebt und mit Natriumbisulfitlösung schüttelt, so wird die braune Verbindung schnell blau gefärbt.

Lösung c wirkt folgendermaßen:

Wird Knallquecksilber mit der 5—10fachen Menge der Lösung übergossen, so erfolgt unter stürmischer Entwicklung eines farblosen Gases (Stickstoff) völlige klare, zuweilen etwas grünliche Lösung, aus der bei längerem Stehen ein grünlicher Niederschlag ausfällt. Dieses glatte Auflösungsvermögen für Knallquecksilber besitzt die Lösung c aber nur in frischem Zustande; ist sie älter, so erfolgt keine klare Lösung mehr, sondern es bleiben dabei gelbliche Hg-Produkte ungelöst zurück. Dieses Verhalten ist durch teilweisen Übergang des Hypobromits in Bromat usw. bedingt. (Vgl. oben das Verhalten des Hypojodits!)

Im Anschluß an diese eben beschriebenen Versuche sei erwähnt, daß sie mannigfach wiederholt und variiert wurden, in der Absicht, eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Knallquecksilbers zu finden. Dies konnte etwa in der Weise geschehen, daß die kolorimetrische Stärke der blauen

Verbindung als Maß genommen wurde, oder daß die Hypobromitlösung vor- und nachher auf ihren Oxydationswert hin geprüft wurde, daß gemessen wurde, wieviel Kubikzentimeter Stickstoff bei Anwendung von Lösung c auf Knallquecksilber durch Zusatz von KJ und Rücktitration des freien Jods mit Natriumthiosulfat ermittelt wurde. Sämtliche Versuche haben bisher nicht zu einer einwandfreien Methode geführt; doch sollen sie fortgesetzt werden, besonders auch in bezug darauf, ob es nicht möglich sein wird, mit den angegebenen Reaktionen eine rasche und zuverlässige Bestimmung des Knallquecksilbers in Zündsätzen auszuführen. In der Wärme wirken die verschieden konzentrierten Hypobromitlösungen anders auf Knallquecksilbers ein als in der Kälte. Zu diesen Versuchen wurden zwei Lösungen von folgender Zusammensetzung benutzt:

1. 100 ccm 10 prozent. KOH + 3,5 ccm Brom = hellgelb.
2. 100 ccm 10 prozent. KOH + 5 ccm Brom = rotgelb.

Die Lösungen werden am besten ganz frisch verwendet; denn schon nach einstündigem Stehen beginnt eine Abscheidung von Bromkalium.

Beim Übergießen mit Lösung 1 geht Knallquecksilber unter stürmischer Gasentwicklung leicht in Lösung. Durch vorheriges Erwärmen der Lösung oder durch Erhitzen derselben während des Lösungsvorganges wird die Auflösung beschleunigt, auch läßt sich eine größere Menge in Lösung bringen. Beim Kochen trübt sich die Lösung und scheidet allmählich einen gelben Niederschlag ab, dessen Menge sich beim Abkühlen noch vermehrt. Wenn die Lösung kalt geworden ist, wird sofort abfiltriert, um den gelben Niederschlag rein zu erhalten; denn sonst tritt eine Verunreinigung ein durch einen zweiten Niederschlag, der sich bei längerem Stehen abscheidet und aus rein weißen Blättchen besteht. [Beim Stehenlassen des Filtrats des gelben Niederschlages wurde einige Male die Bildung einer geringen Menge weißer, in der Flamme verknisternder (K-Flamme!) Nädelchen festgestellt.]

Lösung 2 reagiert mit Knallquecksilber in der Kälte unter Bildung der oben beschriebenen rein blauen Verbindung, beim Erwärmen jedoch verschwindet die blaue Farbe schnell und macht einer orangeroten Platz, während unter Gasentwicklung

eine klare Lösung eintritt; das gleiche Resultat wird erzielt, wenn man das Knallquecksilber von vornherein in eine heiße Lösung 2 einträgt. In diesem Falle tritt die blaue Farbe nur ganz vorübergehend auf. (In jedem Falle, auch beim Arbeiten mit Lösung 1, wird ein zu Tränen reizender Geruch entwickelt.) Bleibt die mit Lösung 2 erhaltene Auflösung stehen, so scheiden sich beim Abkühlen große Blättchen ab, die bald die ganze Flüssigkeitsmenge, wenn die Lösung konzentriert war, zu einem Krystallbrei gestalten. Abfiltriert und mit Alkohol–Äther gewaschen — beim Waschen mit Wasser geht die Krystallform verloren, indem ein weißer, körniger Niederschlag entsteht — erweisen sie sich als identisch mit den aus Lösung 1 erhaltenen Blättchen. Sie sind weich, flimmernd und stark lichtbrechend.

Als beste Arbeitsweise wurde folgende ermittelt:

a) In 500 ccm von Lösung 1, die schwach angewärmt sind, werden nach und nach 30 g trocknes Knallquecksilber eingetragen. Wenn nur noch Spuren ungelöst sind, wird auf der Flamme zum Kochen erhitzt, wobei sich schon ein gelber Niederschlag abscheidet, dann abkühlen gelassen, abfiltriert und mit Alkohol–Äther gewaschen. Ausbeute an gelbem Produkt, das mit 1 bezeichnet werden soll, 8 g = 23,5%, bezogen auf das angewandte Knallquecksilber. (In einigen Fällen wurde kein rein gelbes, sondern ein mit metallischem Hg verunreinigtes dunkelgrünes Produkt erhalten.)

b) 300 ccm von Lösung 2 werden zum Sieden erhitzt, wobei etwas Brom entweicht, und in einzelnen Portionen 30 g trocknes graues oder weißes Knallquecksilber eingetragen, die eine gesättigte, klare Lösung geben. Bei den ersten hineingegebenen Portionen Knallquecksilber schäumt die Lösung und löst dasselbe, wobei sie sich trübt; die rotbraune Farbe bleibt erhalten. Bei weiteren Portionen wird die Farbe immer heller, die Lösung ganz klar, die durch die Reaktionswärme sehr heiß wird; bei den letzten Portionen wird die Farbe wieder dunkler, doch bleibt die Lösung dauernd klar; die definitive Lösung ist tief rotbraun gefärbt; sie wird zweckmäßig vor Ausscheidung der Krystalle filtriert. (Lösung 2 vermag also mehr Knallquecksilber als Lösung 1 zu lösen, was offenbar mit dem Bromgehalt zusammenhängt.)

In 1 liegt wahrscheinlich eine Verbindung von $HgO + HgBr_2$ in wechselnden Mengenverhältnissen vor, wie denn die Bildung dieses Niederschlages an die Bildung desjenigen erinnert, der beim Verkochen des Knallquecksilbers mit Kalilauge entsteht (vgl. unten). Für das Vorliegen eines Oxybromids spricht auch die gelbe Farbe; denn nach Graham-Otto[1]) entsteht dasselbe beim Kochen von HgO mit einem Bromid oder bei unvollständiger Fällung des $HgBr_2$ mit Kali und Kochen des Niederschlages in der Flüssigkeit. Es scheidet sich beim Erkalten in gelben Krystallen oder als gelbes krystallinisches Pulver ab. Mittels kohlensauren Natriums erhielt Rammelsberg aus der Bromidlösung ein braunes Oxybromid, der Formel $HgBr + 3\,HgO$ entsprechend. Berechnen würde sich für:

		Hg	Br
1.	$HgO\,.\,HgBr_2$	= 69,44 %	27,78 %
2.	$3\,HgO\,.\,HgBr_2$	= 79,36 „	15,87 „
3.	$HgO\,.\,5\,HgBr_2$	= 59,50 „	39,53 „

Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß die Zahl der basischen Bromide weit größer ist und sich derjenigen der basischen Chloride an die Seite stellt.[2])

[Im Zusammenhang hiermit wurde Knallquecksilber mit reiner Kalilauge in Berührung gebracht. Diese zersetzt nach einer Angabe in Beilstein[3]) beim Kochen Knallquecksilber unter Abscheidung von Quecksilberoxyd. Allein, wie ich fand, verläuft die Reaktion komplizierter, da neben HgO noch andere Verbindungen entstehen.[4]) In 500 ccm heiße 10prozent. Kalilauge wurden in 4—5 Portionen 25 g trocknes Knallquecksilber eingetragen. Die ersten eingetragenen kleineren Mengen gaben, auch bei Anwendung von grauem Knallquecksilber, eine weiße Trübung, während gleichzeitig eine Gasentwicklung einsetzte; während der nächsten Minuten fand ein ziemlich schneller Farbenwechsel statt über Grau Olivgrün, andererseits bildete

[1]) Anorgan. Chemie, Bd. III, S. 1087.
[2]) Graham-Otto, Bd. III, S. 1085.
[3]) Organ. Chemie, Bd. I, S. 1457.
[4]) Ladenburg, Handwörterbuch, Bd. VIII, S. 156: KOH scheidet aus Knallquecksilber ohne NH_3-Entwicklung HgO ab; intermediär bildet sich vielleicht knallsaures Quecksilberoxydkali.

sich ein dunkelroter, dann dunkelgrün werdender und bleibender Niederschlag. Wurde die KOH-Lösung nach dem Eintragen des Knallquecksilbers gleich wieder erwärmt, so ging das Farbenspiel hier deutlich über Gelb, Grün, rein Blau in Orange über, während sich beim weiteren Kochen zwei Niederschläge absetzten: Am Boden ein olivgrüner, darüber ein an Menge geringerer Teil von rotem HgO. Die Menge des letzteren betrug bei 25 g Knallquecksilber ca. 4 g, während die des ersteren 19—20 g war. Beide Filtrate gaben auf Zusatz von verdünnter H_2SO_4 eine geringe flockige Fällung, die, rein weiß, sich im Überschuß von H_2SO_4 leicht auflöste.

In dieser Lösung gab KJ noch eine ziemlich beträchtliche Abscheidung von rein rotem HgJ_2, der gewonnene olivgrüne Niederschlag, der sorgfältig mit Wasser ausgewaschen war, ergab folgende Hg-Werte:

1. 0,4580 g gaben 0,4113 g Hg, entsprechend 89,81 % Hg.
2. 0,5720 g gaben 0,5148 g Hg, entsprechend 90,00 % Hg.

Das Produkt enthält demnach eine geringe Verunreinigung, wenn es auch zum größten Teil aus HgO besteht, wofür sich berechnet: 92,59 % Hg. In HNO_3 war das Produkt sehr schwer, in HCl leichter löslich; beim Übergießen mit verdünnter HNO_3 verschwand die dunkelgrüne Färbung und machte einer orangeroten Platz.]

Bei raschem Abkühlen krystallisieren glitzernde Blättchen, die fast die ganze Lösung breiartig anfüllen. Neben diesen Blättchen findet sich in geringer Menge noch ein körniger Niederschlag, der spezifisch schwerer zu sein scheint als die Blättchen, so daß er durch fraktioniertes Abfiltrieren von den Blättchen getrennt werden kann. Die Blättchen können durch Waschen mit Alkohol gereinigt und getrocknet werden (Präparat 2); der körnige Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser von anhaftender Mutterlauge befreit (Präparat 3). Die Menge von 2 beträgt 9—10 g, von 3 ca. 1,0 g.

Bei einem zweiten Versuch wurden 54 g Knallquecksilber in 540 ccm siedender Bromitlösung eingetragen und die filtrierte Lösung ganz langsam abkühlen gelassen; nach 24 Stunden waren wenige hellgelbe Krystalle abgeschieden, deren Menge nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen 1,5 g betrug.

Nr.	Verhalten beim Erhitzen auf Platinspatel	Verhalten gegen konz. H_2SO_4	Verhalten gegen konz. HNO_3	Verhalten der wäßrig. Suspension gegen $AgNO_3$	Verhalten gegen Jodkaliumlösung (10 prozent.)	Verhalten gegen Hypobromitlösung b	Sonstiges
2	Verzischt völlig ohne Flamme	Bleibt rein weiß; geringe Gasentwicklung	Bleibt rein weiß; geringe Gasentwicklung	AgBr	Beim Erwärmen völlige Lösung; auf Zusatz verd. H_2SO_4 wird Jod frei	Gibt braunes Öl, welches beim Behandeln mit etwas Sulfitlösg. blau wird	—
3	Verpufft momentan mit heller Flamme	Fast nicht angegriffen	Kaum angegriffen	—	Beim Erwärmen völlige Lösung; verd. H_2SO_4 macht kein Jod frei	—	—
4	Wie 3	Wie 3	Wie 3	—	Wie 3	—	Löst sich glatt in heißer 10 prozent. Salzsäure, nicht dagegen in Salpetersäure, nicht in heißem Wasser
5	Wie 3	Wie 3	Wie 3	—	Wie 3	Blaues Öl gebildet	
6	Wie 2	Wird unter heftigem Zischen zersetzt	—	AgBr	Beim Erwärmen völlige Lösung; verd. H_2SO_4 macht Jod frei	Geringe Spuren von blauem Öl gebildet	Löst sich unter leicht. Schäumen u. Gelbfärbg. in 10 proz. Salzsäure
7	Verknistert lebhaft unter Hinterlassung eines geringen weißen Rückstandes	Wird unter Schäumen und Freiwerden von Brom zersetzt	Wird unter Schäumen u. Freiwerden von Brom zersetzt	AgBr	Wie 6; Jodausscheidung mit H_2SO_4 sehr stark	Unter Gasentwicklung gelöst; kein blaues Öl gebildet	In heißem Wasser restlos löslich
8	Verbrennt lebhaft unter Aufblähen; intensive Kaliumflamme	Wird unter leichtem Schäumen zersetzt	Leicht angegriffen	AgBr	Löst sich schon kalt in der KJ-Lösung; verd. H_2SO_4 macht Jod frei	Löst sich in der Kälte ohne besondere Reaktion auf	—

Es waren deutliche Oktaeder (Präparat 4). Nach abermals 24 Stunden waren wiederum einige Krystalle ausgefallen, die, dunkler als die von Nr. 4, dieselbe Krystallform aufwiesen und deren Menge ebenfalls 1,5 g betrug (Präparat 5). Nach nochmals 24 Stunden wurden dann 1,5 g eines gelben, undeutlich krystallinischen Niederschlags erhalten (Präparat 6). Das gesamte Filtrat wurde nun auf dem Wasserbade bis auf ca. 20 ccm eingedunstet, wobei sich eine blätterige Krystallmasse abschied, deren Menge sich beim Abkühlen noch vermehrte. Die Menge des mit Alkohol gewaschenen und dann getrockneten Niederschlages, der fast durchweg aus Blättchen bestand, betrug ca. 30 g (Präparat 7). Aus dem Filtrat fiel mit Alkohol ein dunkelgelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag in einer Menge von 5 g (Präparat 8).

Präparat 1 gibt beim Erhitzen in der Flamme auf dem Platinspatel einen weißen Rückstand ohne irgendwelche andere Erscheinungen; es enthält Quecksilber und Brom, und zwar ergaben bei der Elektrolyse:

I. 0,3664 g gaben 0,2545 g Hg, entsprechend 69,45% Hg.
II. 0,3000 g gaben 0,2076 g Hg, entsprechend 69,20% Hg.

Bei der Brombestimmung wurden folgende Werte erhalten:

I. 0,4310 g gaben 0,2689 g AgBr, entsprechend 27,60% Br.
II. 0,3000 g gaben 0,1926 g AgBr, entsprechend 27,31% Br.

Die qualitativen Untersuchungen von Präparat 2—8 hatten vorstehendes Ergebnis (vgl. Tabelle S. 274).

Obwohl also Knallqecksilber in der heißen Hypobromitlösung unter deutlicher Zersetzung, dokumentiert durch die Gasentwicklung, gelöst wird, zeigen die erhaltenen Verbindungen zum größten Teil doch wieder mehr oder minder stark ausgeprägten explosiven Charakter. Auffällig ist die Löslichkeit sämtlicher Präparate in Jodkaliumlösung; eine Bildung von HgJ_2 wurde dabei nicht beobachtet, obwohl, wie weiter unten gezeigt wird, Nr. 2, 6, 7, 8 Quecksilber enthalten.

Genauere Untersuchungen der einzelnen Produkte sollen später folgen, zunächst seien nur folgende Angaben zur Charakterisierung gegeben. Die elektrolytische Quecksilberbestimmung in salpetersaurer Lösung ergab bei:

Nr.	Substanz in g	g Hg	% Hg
2	0,3216	0,1540	47,89
	0,3518	0,1678	47,69
6	0,1111	0,0510	45,96
7	0,3199	0,0104	3,25
	0,3532	0,0112	3,18
8	0,3037	0,0440	14,48

In Nr. 7 liegt offenbar nur eine Verunreinigung mit Quecksilber vor.

Gegründet auf das in der Tabelle erwähnte Verhalten der einzelnen Substanzen gegen Jodkaliumlösung wurden Titrationen mit Thiosulfatlösung ausgeführt und die erhaltenen Werte auf Brom umgerechnet, indem die Annahme gemacht wurde, die Jodausscheidung aus der Jodkaliumlösung werde durch das in den Substanzen enthaltene Brom herbeigeführt.

Gefunden wurden bei:

Nr.	Substanz in g	Verbrauchte ccm n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung	Brom in Proz.	Bemerkungen
2	0,0748	1,80	19,30	Erst kalt titriert, ca. 0,9 ccm verbraucht, dann erwärmt, wobei die andere Hälfte Thiosulfatlösung verbraucht wurde
6	0,3491	9,30	21,30	Kalt titriert
7	0,3040	29,4	77,34	Heiß titriert
	0,2051	19,6	76,45	
8	0,1781	6,20	27,84	Kalt titriert

Von Nr. 2 und Nr. 7 wurden gleichzeitig gravimetrische Bromsilberbestimmungen gemacht, indem die wäßrigen Suspensionen nach Zusatz von festem Silbernitrat, wobei schon Bildung von Bromsilber erfolgte, und von rauchender Salpetersäure zerkocht wurden.

Nr.	Substanz in g	g AgBr	% Br
2	0,3150	0,1419	19,16
	0,3077	0,1381	19,09
	0,3391	0,1620	20,32
	0,3400	0,1510	18,89
7	0,3339	0,3575	45,56
	0,3236	0,3443	46,17
	0,3066	0,3329	45,23

Die nicht sehr gute Übereinstimmung der einzelnen Werte zeigt an, daß in den Substanzen keine reinen Produkte vorlagen. Während der gravimetrische und titrimetrische Wert bei Nr. 2 ziemlich übereinstimmen, ist dies bei Nr. 7 durchaus nicht der Fall, da der Titrationswert viel höher liegt. Dies kann seinen Grund nur darin haben, daß die Jodabscheidung aus Jodkalium außer durch Brom noch durch andere Atomkomplexe der Substanz 7 bedingt ist.

Auf zweierlei Weise wurde eine Zerlegung bzw. Reinigung der Substanzen Nr. 2 und 7 versucht, nämlich

1. durch Behandlung mit Alkohol,
2. durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Säuren.

(Nr. 6 und 8 sind in Alkohol unlöslich, löslich in Ammoniak, aus welchen Lösungen mit Säuren nichts gefällt wurde.)

Nr. 2 ist in Alkohol schwer löslich, aus dem Filtrat krystallisieren schimmernde Blättchen (2a); der Rest kann aus dem Filtrat durch Eindunsten oder Fällen mit Äther gewonnen werden. Das in Alkohol Unlösliche ist leicht löslich in Ammoniak und kann daraus durch Fällen mit H_2SO_4 als weißes, bromfreies Pulver erhalten werden. In Ammoniak ist 2 glatt löslich. aus dem Filtrat fallen beim Ansäuern mit Schwefelsäure (Salzsäure gibt keine Fällung) rein weiße Nadeln aus, die ähnliche Verzweigung aufweisen wie die von weißem Knallquecksilber, nur ist die Verzweigung bei 2b viel reichhaltiger. Bei einer Wiederholung des Versuches blieb ein kleiner Rest in Ammoniak ungelöst, er färbte sich gelb. Da er in Wasser leicht löslich war, wurde er mit Ammoniak, dann mit Alkohol

bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und mit Äther getrocknet. Das Salz verknisterte lebhaft in der Flamme, wobei letztere deutliche Kaliumfärbung zeigte. In Wasser war es leicht zu gelblicher Flüssigkeit löslich, auf Zusatz von wenig HNO_3 trat Entfärbung ein; die Lösung war Hg-frei. Auf Zusatz von Silbernitratlösung erfolgte zugleich eine starke Fällung, die rein weiß war, sich beim Kochen in verdünnter HNO_3 restlos löste und daraus in rein weißen, feinen, verfilzten Nädelchen krystallisierte, die mit Alkohol und Äther gewaschen und dann getrocknet wurden. Beim Erwärmen mit wenig verdünnter HNO_3- und $AgNO_3$-Lösung nahm das Salz übrigens eine intensiv rotviolette Färbung an, desgleichen färbte sich das reine Ag-Salz beim Auflösen in verdünnter HNO_3 schwach rosa. Beim Erhitzen in der Flamme verknisterte das reine Ag-Salz unter plötzlichem, bläulichem Aufflammen; eine K-Flammenfärbung konnte nicht konstatiert werden, der Platindraht zeigte sich nach dem Glühen mit glänzenden Silbertröpfchen besetzt. Zur Ag-Bestimmung wurde das Salz in verdünnter HNO_3 gelöst und mit HCl gefällt: es wurde rein weißes Chlorsilber ohne Verunreinigung durch Bromsilber erhalten.

0,5082 g gaben 0,2940 g AgCl, entsprechend 43,54 % Ag.

Als Salzbildner kommen Bromnitromethanderivate in Betracht.[1])

Berechnen würde sich für:

	Mol.-Gew.	Ag in Proz.
1. $CBrAg(NO_2)_2$	292	36,89
2. $CHBrAgNO_2$	247	43,72
3. $CHAg(NO_2)_2$	213	50,70
4. $CHAg(NO_2)_2 + 2H_2O$ . .	249	43,38

Der gefundene Wert stimmt entweder zu Nr. 2 oder Nr. 4; zu entscheiden war also, ob die Substanz Brom enthielt oder nicht; denn die oben erwähnte Tatsache, daß das Ag-Salz in HNO_3 löslich ist, spricht nicht ohne weiteres dagegen, daß die Substanz bromhaltig ist; existiert doch auch das Ag-Salz des Bromdinitromethans, welches die Bromgruppe so fest gebunden enthält, daß es nicht zur Bildung von AgBr kommt.[2]) Da ver-

[1]) Vgl. Beilstein, Bd. I, S. 204.

[2]) Vgl. auch Wieland, Die Knallsäure, S. 19. Wasserlösliches Ag-Salz des Formhydroxamsäurechlorids.

dünnte Salpetersäure eventuell vorhandenes Brom nicht abspaltet, wurde das Ag-Salz mit rauchender HNO_3 behandelt. Beim Übergießen damit erfolgte keine Veränderung, beim Erwärmen dagegen schied sich ein gelblicher Niederschlag daraus ab, der durch Umlösen aus Ammoniak und Wiederfällen mit HNO_3 als Bromsilber identifiziert wurde.

0,3296 g gaben 0,2489 g AgBr, entsprechend 32,13% Br, während sich berechnen würde für $CHAgBrNO_2$ 32,39% Br.

Die Übereinstimmung ist also relativ gut, so daß in der vorliegenden Verbindung tatsächlich das Ag-Salz des Bromnitromethans vermutet werden darf.

Nr. 7 ist in Alkohol sehr schwer löslich; aus dem Filtrat fallen schwach gelbliche, verfilzte Nadeln; der Rest kann in Form von Nadeln durch Eindunsten gewonnen werden (7a). Beim Behandeln mit Ammoniak geht der größte Teil in Lösung, ein kleiner Rest, vermischt mit blauen Partikeln, bleibt zurück, löst sich aber glatt in Wasser. Das Filtrat gibt beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure keine Fällung. Beim Stehen der ammoniakalischen Lösung fällt allmählich ein gelber, sandiger Niederschlag. Das Filtrat von demselben wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft; am Rande der Schale setzten sich Krystalldrusen ab, während am Boden zahlreiche lange Krystalle von Bromkalium lagen, die mit einigen rötlichen Partikeln (HgO?) durchsetzt waren. Im ganzen Eindunstungsrückstand war keine organische Substanz mehr vorhanden.

Bei der qualitativen Untersuchung dieser neuen Substanzen ergab sich bei:

Nr.	Verhalten beim Erhitzen auf dem Platinspatel	Verhalten beim Übergießen mit KJ-Lösung	Verhalten gegen Hypobromitlösung b	Verhalten der wäßrigen Suspension gegen $AgNO_3$
2a	Verpufft mit intensiver K-Flamme	Glatt löslich, bildet HgJ_2; beim Zugeben von verd. H_2SO_4 wird Jod frei	Bildung von blauem Öl	AgBr

Nr.	Verhalten beim Erhitzen auf dem Platinspatel	Verhalten beim Übergießen mit KJ-Lösung	Verhalten gegen Hypobromitlösung b	Verhalten der wäßrigen Suspension gegen $AgNO_3$
2b	Verpufft; K-Färbung ist nicht ausgesprochen vorhanden	Teilweise Bildung von HgJ_2; mit H_2SO_4 wird geringe Menge Jod frei	Kein blaues Öl gebildet	Substanz glatt in kaltem Wasser löslich; AgBr
7a	Verpufft mit deutlicher K-Flamme	Glatt löslich; mit verd. H_2SO_4 wird Jod frei	Kein blaues Öl gebildet	—

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt auf 2a nicht ein, auf 2b unter stürmischer, auf 7a unter gelinder Zersetzung. 2a und 2b sind in heißem Wasser, 7a in kaltem Wasser restlos löslich. Von 2a und 2b wurde der Hg-Gehalt elektrolytisch, der Bromgehalt gravimetrisch als Bromsilber bestimmt.

Nr.	Substanz in g	g Hg	% Hg	g AgBr	% Br
2a	0,4815	0,2452	50,92		
	0,2639			0,0950	15,14
2b	0,2015	0,0110	5,45		
	0,1038			0,1396	57,22

Aus den Werten geht hervor, daß in 2a und 2b ganz verschiedene Substanzen vorliegen; merkwürdigerweise ist der Bromwert bei 2b höher als bei 2a, obwohl man hätte erwarten sollen, daß beim Behandeln mit Ammoniak ein bromhaltiger Körper bromärmer würde. Andererseits legt dieser Befund die Vermutung nahe, daß in 2b ein Additionsprodukt oder ein Gemenge mit Ammoniumbromid, dessen Bromgehalt 81,62% ist, vorliegt.

Nähere Angaben über alle diese Produkte sollen später folgen, wenn genauere Untersuchungen mit größeren Substanzmengen vorliegen; es seien hier nur die Verbindungen genannt, die als Abbauprodukte und Derivate in Frage kommen könnten:

	Substanz	Mol.-Gew.	% Hg	% Br	Bemerkungen
1.	1 Mol. Knallquecksilber + 1 Mol. KBr	403	49,63	19,85	
2.	1 Mol. Knallquecksilber + 2 Mol. KBr	522	38,31	30,65	
3.	1 Mol. Knallquecksilber + 1 Mol. $HgBr_2$	644	62,11	24,84	
4.	Bromnitromethankalium, $KCHBr(NO_2)$	178	—	44,94	Beilstein, Bd. I, S. 204
5.	Bromdinitromethankalium, $KCBr(NO_2)_2$	223	—	35,87	Beilstein, Bd. I, S. 204. Gelbe Krystalle, in Wasser leicht mit gelber Farbe löslich, in Alkohol, Äther unlöslich, explosiv
6.	Mercurobromnitromethan, $Hg.C<^{Br(NO_2)}_{H}$	339	58,99	23,59	
7.	Mercuribromnitromethan, $Hg:(CHBrNO_2)_2$	478	41,84	33,47	
8.	Mercurobromdinitromethan, $Hg—CBr(NO_2)_2$	384	52,08	20,83	
9.	Mercuribromdinitromethan, $Hg:(CBr(NO_2)_2)_2$	568	35,21	28,16	
10.	1-basisches Salz zu Nr. 7 $Hg<^{CHBrNO_2}_{CH_2NO_2}$	399	50,13	20,05	
11.	1-basisches Salz zu Nr. 9 $Hg<^{CBr(NO_2)_2}_{CH(NO_2)_2}$	489	40,89	16,35	
12.	Bromformhydroxamsaures Quecksilber (Mercuro), $\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}>C=NOHg$	323	61,91	24,77	Wieland, Die Knallsäure, S. 19
13.	Bromformhydroxamsaures Quecksilber (Mercuri), $\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}>C=NO\rangle Hg\langle NO=C<\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}$	446	44,84	35,88	
14.	Basisches Salz zu Nr. 13 $\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}>C=NO\rangle Hg\langle NO=C<\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$	367	54,49	21,79	

Neben den in der Tabelle aufgeführten Verbindungen können natürlich noch Additionsverbindungen der einzelnen Substanzen vorkommen. Genau stimmen die oben ermittelten Quecksilber- und Bromwerte zu keiner der in der letzten Tabelle aufgeführten Verbindungen. Für Nr. 2 käme Verbindung 1 (Knallquecksilber + 1 Mol. KBr), ferner Nr. 10 (basisches Quecksilberbromdinitromethan) in Betracht; beim Behandeln mit Alkohol und Ammoniak entstehen zwei neue Verbindungen, von denen die eine bromreicher, die andere bromärmer ist als die ursprüngliche Substanz. Nr. 7 deutet mit seinem hohen Bromgehalt von vornherein auf eine sehr bromreiche Substanz oder auf eine Additionsverbindung mit mehreren Mol. KBr. Genauere Untersuchungen, denen auch Bestimmung des Krystallwassergehaltes usw. vorangehen sollen [1]), werden, wie oben erwähnt, mit größeren Substanzmengen wiederholt werden. Es sei nur noch betont, daß die Vermutung auf Nitro- bzw. Dinitrobrommethanverbindungen naheliegt, weil vielfache Arbeiten (vgl. Literatur) den genetischen Zusammenhang zwischen Nitromethan und Knallquecksilber erwiesen haben (vgl. besonders Nef in Wieland, Die Knallsäure, S. 14), wonach das Hg-Salz des Nitromethans durch Erwärmen mit Wasser in Knallquecksilber übergeht, ferner, weil (vgl. unten) die beim Bromieren mit Knallquecksilber von mir aufgefundene blaue Verbindung, das Bromnitromethan, den eben genannten Verbindungen recht nahesteht.

An einzelnen Substanzen wurde noch das Brownsdonsche Titrierverfahren für Knallquecksilber geprüft, indem sie in n/10-Thiosulfat gelöst und mit n/10-H_2SO_4 titriert wurden; denn wenn Additionsverbindungen mit reinem Knallquecksilber vorlagen, mußte sich dies bei der Titration erweisen.

---

[1]) Es wurde eine Bestimmung mit Nr. 7 vorgenommen, indem 1,5716 g Substanz in einem Schälchen neben einem Gläschen mit konz. H_2SO_4 im Chlorcalciumexsiccator 10 Tage lang stehen blieben; danach betrug die Abnahme 0,042 g, entsprechend 2,67%. Beim weiteren Aufbewahren kam die Substanz aus Versehen mit der H_2SO_4 in Berührung, infolgedessen eine von starkem Knall begleitete Explosion eintrat, die den Exsiccator zertrümmerte.

Nr.	Substanz in g	Verbrauchte ccm n/10-H_2SO_4	Berechnet auf 0,3 g	% Knallquecksilber	Bemerkungen
2	0,1200	11,8 ccm	29,56 ccm	70,04	—
2 a	0,1587	17,35 „	32,8 „	77,56	Wird bald danach schwärzlich trübe
5	0,3232	49,0 ccm	50,5 ccm	—	Löst sich schwer in der Thiosulfatlösung
6	0,2673	25,15 „	31,4 „	74,41	Wird bald wieder alkalisch
7	0,3000	(ca. 30 ccm verbraucht)			
		Bestimmung nicht einwandfrei; da während des Titrierens Schwärzung durch ausgeschiedenes metallisches Hg eintritt			

Die prozentualen Knallquecksilberwerte sind auf Grund der Tatsache errechnet worden, daß 0,3 g reines Knallquecksilber 42,2 ccm n/10-H_2SO_4 gebrauchen. Nr. 2 würde zu der Verbindung: 1 Mol. Knallquecksilber + 1 Mol. KBr stimmen; denn diese enthält 70,47% Knallquecksilber; auch der Wert von Nr. 6 liegt nicht allzuweit davon entfernt. Eigenartig und der Aufklärung bedürftig ist das Verhalten von Nr. 5, welches in der Thiosulfatlösung eine titrierbare Alkalescenz hervorruft, obwohl es gar kein Quecksilber enthält.

IV. Gewinnung der blauen Bromverbindung im Großen.

Die beste Ausbeute wurde auf Grund verschiedenster Versuche nach folgendem Verfahren erzielt:

Es wurden 2 Liter 10prozent. Kalilauge hergestellt und in einzelnen Portionen unter Umschütteln 140—160 ccm Brom eingetragen (auf 10 g KOH kommen also 7—8 ccm Brom). Diese rotgelbe Lösung wird auf fünf große Rundkolben verteilt. In einzelnen Portionen werden nun 140 g feuchtes, unter der Handpresse abgepreßtes, graues Knallquecksilber (entsprechend 110 g trockenem) eingetragen und tüchtig umgeschüttelt, wobei wegen des auftretenden, zu Tränen reizenden

Geruches die Kolben mit einem Bechergläschen zu bedecken sind. (Am besten wird die Reaktion im Freien ausgeführt.) Jede eingetragene Portion Knallquecksilber löst sich beim Schütteln unter Erwärmung — es muß für gute Kühlung gesorgt werden! — und es scheidet sich am Boden ein schweres, dunkelblaues Öl ab, während die überstehende Flüssigkeit hellbraun wird. Bleibt in einem Kolben etwas Knallquecksilber unzersetzt, so wird aus einem anderen etwas von der Bromlösung dazugegeben. Ist alles zersetzt, dann werden die überstehenden hellbraunen Lösungen für sich abgegossen und vereinigt, das blaue Öl ebenfalls zusammengegossen und mit verdünnter Kalilauge gewaschen. Danach wird es im Scheidetrichter von der wäßrigen Schicht abgelassen, nachdem es noch einige Male mit reinem Wasser durchgeschüttelt worden ist. Die Rohausbeute beträgt im besten Falle 80—85 g, bezogen auf 100 g trockenes Knallquecksilber. Das Trocknen des Öles geschieht in der Weise, daß man es längere Zeit über geschmolzenem Chlorcalcium, welches öfter erneuert wird, stehen läßt und dann filtriert; es hat dann eine reine, tiefe Smaltefarbe. Das Trocknen muß besonders sorgfältig geschehen, weil die blaue Verbindung sich beim Aufbewahren sonst sehr schnell zersetzt.

Aus den vereinigten Mutterlaugen können durch Auschloroformieren noch andere Produkte gewonnen werden. Da Chloroform auch Brom aufnimmt, so wird letzteres vorher zweckmäßig aus den Mutterlaugen entfernt, indem zuerst festes Kali, dann Kalilauge zugesetzt wird, bis eben eine gelbliche Trübung auftritt; diese wird durch etwas Schwefelsäure wieder gelöst. Nun wird auschloroformiert und die Schichten im Scheidetrichter getrennt. Die Chloroformlösung ist rotviolett, ein Zeichen, daß sie noch etwas von dem blauen Öl enthält. Nach scharfem Trocknen über Chlorcalcium wird sie an der Luft langsam verdunsten gelassen. Es hinterbleiben zwei Flüssigkeiten: ein am Boden liegendes olivgrünes Öl, darüber eine farblose bis hellbräunliche Flüssigkeit; bei längerem Stehen wird auch erstere braun und scheidet große, balkenförmige Krystalle von ca. 3 cm Länge und 4—5 mm Dicke ab. Diese werden vorsichtig herausgenommen und auf Fließpapier abgetrocknet; dann werden sie mit wenig Äther, worin sie

spielend löslich sind, gewaschen, um sie von der Mutterlauge zu befreien; es hinterbleiben nun schmale, schwach bläulich durchscheinende Blättchen. Es sei hier vorweg genommen, daß man beim Arbeiten mit allen Produkten, die durch die Einwirkung des Broms auf Knallquecksilber entstehen, vorsichtig sein muß, weil sie, mit der Haut in Berührung gebracht, sehr schmerzliche Brandwunden erzeugen.[1])

Obige wäßrige, von der Chloroformschicht abgehobene Lösung, die sämtliches Quecksilber aus dem Knallquecksilber enthält, wird weiter mit Kalilauge versetzt, wodurch eine rotgelbe Fällung entsteht; bei weiterem Zusatz von Kalilauge färbt sich die über dem gelben Niederschlag stehende Flüssigkeit zuweilen himmelblau. Also ist auch jetzt noch etwas von dem blauen Körper in der Lösung vorhanden, wenn nicht etwa die Annahme mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, daß diese letzte Spur erst auf Zusatz des Alkalis entstanden ist; wie denn der blaue Körper tatsächlich nur durch Einwirkung einer alkalischen Bromlösung gewonnen werden kann.

Der gelbrote Niederschlag erweist sich nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen als aus fast reinem Mercurioxyd bestehend, mit einer geringen Spur Mercurosalz verunreinigt, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß sich der Niederschlag beim Liegen am Licht oberflächlich grau färbt.

Bei der Elektrolyse ergaben je 0,2 g Substanz (in Säuren leicht löslich):

Von Versuch I	0,1822 g Hg,	entsprechend	91,10 % Hg
	0,1810 g „	„	90,50 „ „
Von Versuch II	0,1792 g „	„	89,60 „ „
	0,1800 g „	„	90,00 „ „

Berechnet für HgO: 92,59 % Hg.

Es ist von Anfang an beim Eintragen des Knallquecksilbers in die Bromlösung darauf zu achten, daß die Reaktionswärme nicht zu stark wird; es muß in diesem Fall gekühlt werden, weil das blaue Öl sonst leicht mißfarben olivgrün

[1]) Die eben genannten Produkte entstehen, weil beim Verdunsten des Chloroforms Wasser angezogen wird, welches hydrolytische Zersetzungen bedingt. Beim Verdunsten des Chloroforms im Vakuum bleibt ein blaues Öl zurück.

wird und an den Glaswandungen verschmiert, so daß es nicht durch Abheben, sondern nur durch Auschloroformieren gewonnen werden kann, aber nicht mehr als blaues, sondern nur noch als braunes Produkt. Ferner müssen die über dem Öl stehenden Mutterlaugen hellbraun gefärbt sein, wenn die Ausbeute an blauem Produkt möglichst groß sein soll; sind die Mutterlaugen hellblau von darin suspendiertem, blauem Öl gefärbt, so muß noch frische Bromlösung zugegeben werden. Ein längeres Stehenlassen des blauen Öles unter der braunen Mutterlauge schadet nichts, da eine weitere Einwirkung des Broms auf die blaue Verbindung nicht eintritt. Ausbeute im besten Falle 70 g blaues Produkt aus 100 g trockenem Knallquecksilber; theoretisch berechnen sich für Bromnitrosomethan 87 g.

V. Eigenschaften und Reaktionen der blauen Bromverbindung.

Es wurde schon erwähnt, daß die Arbeiten mit der blauen Verbindung, besonders aber mit den daraus entstehenden festen Verbindungen, welche entweder durch Verdunsten ätherischer Lösungen oder durch Destillation (vgl. unten) gewonnen werden, vorsichtig geschehen muß, weil diese Substanzen auf der Haut schwere Verbrennungserscheinungen hervorrufen. Am empfindlichsten sind die Fingerspitzen, während der Handrücken unempfindlicher ist. Zuerst entsteht auf der Haut ein weißer Fleck, der nach einigen Stunden eine schmutzig grüne Färbung annimmt; beim Eintauchen in Wasser treten besonders schmerzhafte Brandwundenempfindungen auf. Die Haut fällt schließlich ab; in der Blasenflüssigkeit ist mit Silbernitrat Brom in geringen Spuren nachweisbar.

Über ähnliche Beobachtungen finden sich in der Literatur folgende Angaben: Nach Henry[1]) gibt Jodacetonitril, $CH_2J.CN$, dargestellt aus Chloracetonitril und Jodkalium, einen zu Tränen reizenden Geruch und erzeugt auf der Haut schmerzhafte Brandwunden. Merkwürdigerweise ist diese Eigenschaft nicht angegeben bei dem ebendort erwähnten analogen Brom- und

[1]) Ber. 19, 743 (1886) (Referat); vgl. auch Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, Breslau 1890, Bd. VIII, S. 153.

Dibromacetonitril, von denen es nur heißt, daß sie in ihren Eigenschaften dem Jodderivat ähnelten.

Über einen ebenfalls hierher gehörigen Vergiftungsfall berichtet Bogert.[1]) Beim Bromieren von Essigsäureanhydrid waren nach 14 Tagen die Finger des Assistenten so angegriffen, daß er sich einer Operation unterziehen mußte. Die Verwüstungen gingen bis auf die Knochen der drei Finger, mit denen er das Becherglas gehalten hatte. Acetonitril und Essigsäure stehen aber chemisch in genetischem Zusammenhang; infolgedessen kann auch aus der gleichen physiologischen Wirkung auf einen Zusammenhang zwischen den Substanzen geschlossen werden. Brom allein erzeugt zwar auf der Haut ebenfalls Wunden, wirkt aber nicht in derselben Weise verbrennend, wie durch Kontrollversuch ermittelt wurde. Das reine blaue Öl gibt ebenfalls keine Brandwunden, wohl aber die beim Verdunsten der Chloroform- und Ätherauszüge erhaltenen Rückstände.

Wie ebenfalls schon erwähnt wurde, löst sich die blaue Verbindung leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, allein diese Lösungen sind, selbst wenn sie gut über Chlorcalcium getrocknet sind, wenig haltbar. Nach 1—2 Stunden ist die blaue Farbe über Violett und Rot in ein Braungrün umgeschlagen, daß dieselbe Nuance zeigt, wie eine alkoholische Chlorophyllösung.[2]) Beim völligen Verdunsten hinterbleiben

[1]) Chem. Ztg. 1907, S. 9.

[2]) Vgl. hierzu die Angabe von Piloty u. Steinbach [Ber. 35, 3114 (1902)], ferner Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, 1914, Bd. II, S. 263: Darstellung von Acethydroximsäurechlorid $CH_3-C\begin{matrix}Cl\\NOH\end{matrix}$ aus Chlorisonitrosoäthan $CH_3-C\begin{matrix}Cl\\NO\\H\end{matrix}$: 10 g des letzteren werden in Äther gelöst und bei mittlerer Temperatur sich selbst überlassen. Nach 12 Stunden ist die anfangs tiefblaue Flüssigkeit farblos geworden, es ist quantitative Umlagerung in das Oximsäurechlorid erfolgt. Es wird mit Chlorcalcium getrocknet, im Vakuum eingeengt, wobei die sirupöse Masse zu weißen Krystallen erstarrt, die sich beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzen, indem Ströme von HCl entweichen; hauptsächlich entsteht salzsaures Acetoxim. Diese Umwandlung könnte auch bei dem hier vorliegenden blauen Produkt statthaben; zu

immer zwei spezifisch schwere Flüssigkeiten, beide von intensivem, zu Tränen reizendem Geruch; die schwerere ist gewöhnlich gelb bis braun gefärbt, während die oben schwimmende fast farblos ist. Mit Salpetersäure gekocht und mit Silbernitrat versetzt, geben sie eine starke Bromsilberfällung. Die Ausbeute an den beiden Flüssigkeiten, gewonnen durch Chloroformextraktion und Verdunstenlassen, beträgt auf 100 g trockenes Knallquecksilber ca. 30—40 g. Eine Probe der beiden frisch dargestellten Flüssigkeiten von insgesamt 2 g wurde zusammen in einem mit Kork verschlossenen Reagensglas bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; nach ca. 8 Tagen waren beide dunkelbraun gefärbt, allmählich erstarrte die obere zu rein weißen prismatischen Krystallen. Dabei entwickelte sich Druck in dem Gläschen, aus dem schließlich der Korken mit einem Knall herausgeschleudert wurde; eine Entwicklung von Bromdämpfen war nicht beobachtet worden.

Daß die Lösung der blauen Verbindung in den genannten Lösungsmitteln nicht haltbar ist, kann seinen Grund in der Anwesenheit geringer Spuren von Wasser haben.[1]) Diese sind in dem 96 prozent. Alkohol an und für sich vorhanden; beim Verdunsten der Äther- oder Chloroformlösung wird Wasserdampf infolge Abkühlung in der Nähe der Schale kondensiert, der nun allmähliche Zersetzung hervorruft. Diese Zersetzung besteht hauptsächlich in der Bildung saurer Verbindungen. Das läßt sich einwandfrei durch folgenden Versuch zeigen:

Wird die ganz grünbraun gewordene Äther- oder Chlorolösung mit verdünnter Kali- oder Natronlauge oder 10 prozent. Bisulfitlösung (nicht Ammoniak!) geschüttelt, so stellt sich die blaue Farbe wieder her, die Äther- oder Chloroformlösung wird wieder rein blau, besonders intensiv beim Behandeln mit der Bisulfitlösung. Wird die braungrün gewordene alkoholische Lösung mit konz. Ammoniak versetzt, so erfolgt eine heftige Reaktion; es tritt eine Fällung ein, die auf Zusatz von mehr Ammoniak wieder verschwindet; die blaue Verbindung entsteht

---

erklären bleibt dann die unten erwähnte Tatsache, daß die farblos gewordene Verbindung beim Behandeln mit Alkali zum Teil in die ursprüngliche blaue zurückgeht.

[1]) Bei der alkoholischen Lösung wäre freilich auch Reaktion des Alkohols mit der Verbindung möglich.

nicht wieder. 5 ccm der reinen blauen Verbindung wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und dazu 5 ccm konz. Ammoniak, gelöst in 10 ccm Alkohol, gegeben; sofort heftige Reaktion; die ganze Lösung färbte sich rotgelb. Es wurden noch 5 ccm Alkohol + 10 ccm Alkohol zugegeben und stehen gelassen; nach 24 Stunden war eine geringe Menge eines weißlichen Niederschlages ausgefallen.

Das reine blaue Bromprodukt hält sich in verschlossenem Glase am Licht zunächst unverändert; nach 2 Wochen beginnt es sich zu verfärben, bis es braun geworden ist, während sich zuweilen einige Krystalle absetzen. Eine Probe des trockenen reinen, blauen Produktes wurde in einem Gläschen eingeschmolzen und im Dunkeln aufbewahrt: Nach einem Monat war es noch blau, nach 2 Monaten war es ebenfalls braun geworden, ohne daß im Gläschen Bromdämpfe warzunehmen waren. Eine 3 Jahre lang im Dunkeln im zugeschmolzenen Glase aufbewahrte Probe des Öles hatte während der Zeit Gas entwickelt; denn beim Abbrechen des Glasrohres entstand ein lauter Knall, die tiefbraune Substanz brodelte dabei auf. Die Substanz hatte nicht mehr den reinen Geruch der ursprünglichen Verbindung, auch wurde sie beim Behandeln mit verdünnten Alkalien oder Bisulfitlösung nicht mehr blau. Wurde dieses braun gewordene Öl mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, so ließ sich ebenfalls die braune Farbe in die ursprüngliche blaue zurückverwandeln. Bleibt das blaue wie das braune Produkt allzulange mit Kalilauge stehen, so verschwindet in beiden Fällen die Farbe, und es bildet sich am Boden ein farbloses Öl, das offenbar nicht weiter von der Lauge angegriffen wird. Bei Anwendung von verdünntem Ammoniak geht diese Entfärbung schneller vor sich. In Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol ist die blaue Verbindung leicht löslich; etwas schwerer löst sie sich in Essigsäureanhydrid, mit dem sie beim Erhitzen Brom entwickelt. Gegen verdünnte Säuren ist das blaue Produkt ziemlich beständig; beim Kochen mit konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure erfolgt unter Bromentwicklung allmählich Lösung; in dieser gibt Silbernitrat einen starken Niederschlag von Bromsilber.

Das blaue Produkt ist frei von Quecksilber. Wird das blaue reine Öl mit rauchender Salpetersäure übergossen, so tritt nach einigen Minuten ruhigen Stehens eine sehr heftige

Reaktion ein, bei der viele braune Dämpfe ausgestoßen werden. Zum Schluß erfolgt völlige Lösung; auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich oben eine dünne Schicht eines farblosen Öles ab.

Zur Feststellung des spezifischen Gewichtes wurden bei 17,5° zweimal im Pyknometer genau 100 ccm abgewogen; die so ermittelten Werte waren:

2,6844 bzw. 2,6852.

Wird eine Probe des blauen Öles vorsichtig im Reagensglas über einer kleinen Flamme erhitzt, so beginnt die Flüssigkeit zu sieden, zunächst unter Beibehaltung der blauen Farbe; allmählich geht diese aber in eine braune über, und es entweichen Ströme von Bromdämpfen. Beim Abkühlen und Stehenlassen findet allmählich Krystallisation statt (das Nähere im Abschnitt „Destillationsversuch", vgl. unten).

Einige Reaktionen des blauen Bromids wurden besonders studiert, weil sie zur Bildung fester Produkte führten.

a) Schwefelammonium reagiert unter Erwärmung ziemlich heftig; die blaue Farbe verschwindet, am Boden setzt sich eine hellgelbe Flüssigkeit ab, die nach Abgießen der überstehenden Lösung beim Überschichten mit Wasser und Reiben schnell krystallinisch erstarrt. Letztere, wenig gelbliche Krystalle, werden abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen (in letzteren beiden sind sie etwas löslich); sie riechen eigentümlich scharf. Nach einigen Tagen Liegens an der Sonne im verschlossenen Reagensglas haben sich aus den gelblichen undurchsichtigen Krystallen einige glasklare prismatische Krystalle an den Glaswandungen abgesetzt (Sublimation?). Schmelzpunkt der gelblichen Krystalle 103° (unkorr.).

b) Natriumsulfit.[1]) Eine Probe des blauen Öles, welches nach zweimonatigem Stehen braun geworden war, wurde mit Natriumsulfitlösung geschüttelt: Es entstand ein fast farbloses Öl, das nach einigen Tagen völlig zu weißen, großblätterigen Krystallen erstarrt war. In ähnlicher Weise wirkt Natriumbisulfitlösung ein.

30 g des braun gewordenen Öles wurden in 200 ccm 10 prozent. Natriumsulfitlösung eingegossen und tüchtig durch-

[1]) Vgl. Diss. von Dürrwanger, Aromatische Nitrosokörper und Natriumbisulfit, München (oder Gießen?) 1912.

geschüttelt, dann stehen gelassen. Nach einigen Tagen waren aus der entfärbten Mischung großblätterige Krystalle ausgefallen, während ein Teil farbloses Öl noch flüssig am Boden lag; die Lösung mit den Krystallen wurde abgegossen, während der Rest des Öles mit neuer Sulfitlösung stehen gelassen wurde. Die abfiltrierten Krystalle wurden gut mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol überspült; hierbei bildete sich wieder das Öl zurück, so daß es den Anschein hat, als werde die Sulfitverbindung durch Alkohol wieder zersetzt. Äther löste die Krystalle sehr leicht, bildete aber kein Öl zurück; es wurde mit wenig Äther nachgespült. Auf dem Filter fanden sich nun zwei Sorten Krystalle: 1. einige unzersetzt gebliebene, rein weiße, durchdringend riechende Blättchen; 2. kleine und durchsichtige, warzenförmige, ebenfalls durchdringend riechende Krystalle, die wahrscheinlich aus der durch Nachspülung mit Äther erhaltenen Ätherlösung auskrystallisiert waren. Die weißen, durchsichtigen Blättchen sinterten bei 89°, schmolzen zu klarer Flüssigkeit bei 91—92° (unkorr.), erstarrten beim Abkühlen wieder bei 80°. Mit Salpetersäure verkocht und mit Silbernitrat versetzt ergaben sie Bromsilber, daneben noch einen grauen Niederschlag, wahrscheinlich Silbersulfit.

b_1) Natriumthiosulfatlösung (10 proz.) führt das blaue Öl allmählich unter Entfärbung ebenfalls in feste, weiße Krystalle über.

c) Cyankaliumlösung. Eine Probe des blauen Öles wurde in die zehnfache Menge frisch bereiteter, 30 prozent. Cyankaliumlösung eingetragen. Zunächst keine Einwirkung; nach einigen Minuten erfolgte eine stürmische Reaktion, wobei starke Erwärmung eintrat. Die Flüssigkeit färbte sich braunrot, während am Boden ein weißliches Öl lag, welches nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit und Versetzen mit kaltem Wasser bald zu weißen, glitzernden Krystallen erstarrte. Diese wurden mit Wasser gut ausgewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet; ein Waschen mit Alkohol und Äther war nicht möglich, weil die Substanz darin zu leicht löslich war. Die Krystalle besaßen einen intensiven, zu Tränen reizenden Geruch und schmolzen bei 55°.

d) Konzentrierte Lösungen von Ammoniumpersulfat wirken in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen ein; die

blaue Farbe verschwindet und macht einer lichtbraunen Platz. Wird die Persulfatlösung abgegossen und mit reinem Wasser überschichtet, so geht die bräunliche Flüssigkeit allmählich in eine krystallinische Substanz über. Schmp. 68°. Wirkt die Persulfatlösung dagegen weiter ein, so tritt unter bedeutender Erwärmung und Gasentwicklung alsbald völlige Zersetzung der Substanz ein, wobei sich ein beißender, zu Tränen reizender Geruch bemerkbar macht (vgl. unter 9).

n/1-Kaliumpermanganatlösung bewirkt beim Erwärmen oxydative Zersetzung unter Abscheidung von Braunstein.

e) Festes Silbernitrit reagierte nicht mit dem blauen Öl, die Mischung war noch nach 12stündigem Stehen unverändert, desgleichen trat keine Reaktion ein, wenn eine wäßrige Lösung von Silbernitrit mit dem Öl geschüttelt wurde. Blieb dagegen eine ätherische Lösung des blauen Öles mit überschüssigem Silbernitrit 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so war die blaue Farbe völlig verschwunden und an ihre Stelle eine rotbraune getreten. Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur recht langsam. Beim Verdunsten des Äthers blieben weiße Blättchen zurück, die mit einem Schmelzpunkt von 67° der mittels Ammonpersulfat gewonnenen Substanz nahe stehen (s. d.).

f) Die Liebermannsche Nitrosoreaktion, die freilich auch nur von aromatischen Nitrosoverbindungen gegeben wird, fiel negativ aus.

g) Mit Phenylhydrazin reagiert die blaue Verbindung unter Farbstoffbildung. Wird eine Probe des blauen Öles in Eisessig gelöst, mit einigen Tropfen Phenylhydrazin versetzt und über freier Flamme erwärmt, so verschwindet die blaue Farbe und neben ausgeschiedenem Phenylhydrazinacetat tritt eine rotbraune bis dunkelrote Färbung ein. Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich; wird aber mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so färbt sich die Lösung intensiv rotviolett. Es ist außerordentlich bezeichnend, daß ganz dieselbe Farbstoffreaktion mit reinem Knallquecksilber erhalten wird, wie ich gefunden und a. a. O. beschrieben habe.[1])

Den vorläufigen Untersuchungen nach gehört der Farbstoff

---

[1]) Z. f. angew. Chem. 31, 161 (1918) (Aufsatzteil).

in die Reihe des p-Rosanilins, ist es wahrscheinlich selbst, doch werden genauere Untersuchungen folgen. Der Reaktionsmechanismus wäre denn ganz ähnlich wie beim Knallquecksilber, indem dort das Kohlenstoffatom des Knallsäuremoleküls, hier das des Nitrosomethans das Bindeglied der drei Anilinradikale würde; es würde demnach eine ähnliche Rolle spielen wie das Kohlenstoffatom des Tetrachlorkohlenstoffs, welcher A. W. Hofmann bei Einwirkung auf Anilin das Rosanilin lieferte.

Das zur Bildung notwendige Anilin wird durch Oxydation des Phenylhydrazins gebildet, wozu Brom, sowie eventuell die Nitrosogruppe des blauen Öles zur Verfügung stehen, da letzteres (vgl. weiter unten) Bromnitrosomethan darstellt:

$$CH_2Br.NO + 4C_6H_5.NH.NH_2$$
$$= HO—C{\equiv}(C_6H_4.NH_2)_3 + 2NH_3 + N + HBr$$

(HBr wird gebunden durch Phenylhydrazinüberschuß).

Mit salpetriger Säure bildet Phenylhydrazin Nitrosohydrazin; Alkylbromide ersetzen zunächst den Wasserstoff der Iminogruppe, doch entsteht gleichzeitig ein isomeres symmetrisches, sekundäres Hydrazin. Eben diese Vorgänge dürften auch bei der hier vorliegenden Reaktion statthaben.

Die oben geschilderte Reaktion gelingt auch ohne Anwendung von Eisessig; dieser wirkt nur als Verdünnungsmittel; denn Phenylhydrazin allein wirkt sehr heftig auf das blaue Öl unter Bildung des roten Farbstoffs ein.

h) Beim Versetzen mit Dimethylanilin tritt ziemlich heftige Reaktion ein; es entsteht eine dunkelgrüne Lösung; feste Produkte konnten bisher nicht isoliert werden.

i) Wird das blaue Öl in technisches Furfurol eingegossen, so tritt zunächst keine Reaktion ein. Bleibt das Gemisch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist es zu einer schwarzen, in Wasser und Spiritus (auch in heißem) unlöslichen Masse erstarrt. Die Verbindung, deren Schmp. $>200°$ ist, wird genauer untersucht werden.

k) Kaliumnitritlösung wirkt nicht ein, auch nicht nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure.

l) Benzoylsuperoxyd, in wäßriger Suspension mit dem blauen Öl zusammengebracht, bewirkt bei 6stündigem Stehen

in der Kälte Zersetzung; es ist ein gelber, fester Körper entstanden. Beim Kochen mit Alkohol ging die ganze Substanz in Lösung, aus dem Filtrat krystallisierten rein weiße Nadeln, die sich beim Stehen an der Luft gelblich färbten, während daneben eine Substanz in bräunlichen Blättchen ausfiel.

m) Knallquecksilber selbst wirkt auf das blaue Öl nicht mehr ein.

n) Elektrolyse. Die wäßrige Suspension leitet den elektrischen Strom. Da nach einstündigem Elektrolysieren in einer Platinschale keine Veränderung des blauen Öles vor sich gegangen war, wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und weiter elektrolysiert. Nach einer Stunde war das Öl in eine Masse von weißen, verfilzten Nädelchen übergegangen, die durch wenig blaues Öl oberflächlich blau gefärbt waren und nach dem Trocknen bei 58° schmolzen.

o) Reduktion mit nascierendem Wasserstoff. Wird das blaue Öl in Eisessig gelöst und in kleinen Quantitäten gepulvertes Magnesium zugegeben, so tritt eine stürmische Reaktion ein, bei der ein gelbes Gas unter eigenartigem, aromatischem Geruch frei wird, während das blaue Öl selbst in eine intensiv gelb gefärbte Lösung übergeht. Nachdem so viel Magnesium zugegeben war, daß auch beim Erwärmen kein gelbes Gas mehr frei wurde, wurde abfiltriert und die eine Hälfte zum Verdunsten stehen gelassen; die andere wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei die gelbe Farbe ganz verschwand, auschloroformiert, die Chloroformlösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Filtrieren eindunsten gelassen.

Die Eisessiglösung färbte sich allmählich bräunlich, aus der Chloroformlösung bildeten sich allmählich zwei Flüssigkeiten: eine schwerere, gelbliche und eine leichtere, farblose.

p) Eine kalt gesättigte Lösung von Hexamethylentetramin wirkt zersetzend ein; beim Hineintropfen nimmt das blaue Öl sofort eine zähe Konsistenz an, bald entweicht ein gelbliches Gas, während sich je nach der Konzentration ein gelblicher oder weißer Körper abscheidet, die beide in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Der erstere zersetzte sich bei 95°, der andere bei 187°.

Merkwürdigerweise erfolgte die Zersetzung sehr langsam und äußerlich kaum wahrnehmbar, wenn das blaue Öl zuvor

in Alkohol gelöst war und die wäßrige Forminlösung zugegeben wurde, obwohl Formin auch in Alkohol löslich ist. Nach 12 stündigem Stehen wurde in viel Alkohol aufgenommen, filtriert — es blieb nur ein geringer weißer Rest ungelöst — und eingedampft, wobei eine weißlichgelbe Substanz resultierte, die einen Zersetzungspunkt von 160° zeigte. Die Reaktion mit Hexamethylentetramin beruht einesteils auf der Wirkung von daraus abgespaltenem Ammoniak (s. oben), dann auf einer Reduktionswirkung von abgespaltenem Formaldehyd.[1])

q) Reaktion mit feuchtem Silberoxyd. Frisch hergestelltes Silberoxyd wirkt bromabspaltend auf das blaue Öl ein, und zwar kann diese Abspaltung partiell verlaufen. Wird eine Lösung des blauen Öles mit der berechneten Menge Silberoxyd, in wenig Wasser suspendiert, versetzt, so erfolgt beim Umschütteln unter Erwärmung Umsetzung, indem sich das schwarze Oxyd in eine weiße Substanz verwandelt, während die überstehende alkoholische Lösung gelblich bis bräunlich gefärbt wird. Wird abfiltriert und eindunsten gelassen, so scheiden sich alsbald weiße, weiche Blättchen ab, die bei 68° schmelzen und darin mit dem mittels Ammonpersulfats (vgl. oben) gewonnenen Produkt übereinstimmen. Beide Präparate stimmen auch darin überein, daß sie noch bromhaltig sind. Wird die gelbe alkoholische Lösung mit neuem Silberoxyd versetzt, so wird letzteres allmählich wieder in eine weiße Verbindung umgesetzt, während die gelbe alkoholische Lösung wieder deutlich blau gefärbt wird. Es hat also den Anschein, als ob ein Teil der ursprünglich blauen Verbindung wieder zurückgebildet wird, was vielleicht dadurch erklärt werden kann, daß das Silberoxyd nicht nur mit dem Brom, sondern — wohl infolge intermediärer Oxydationswirkung seitens des Broms — auch mit der Nitrosogruppe unter Bildung von Silbernitrit in Reaktion tritt, welche Reaktion im zweiten Falle dadurch kompensiert wird, daß nun die entsprechende Brommenge abgespalten wird, wodurch die ur-

[1]) Über Kondensation von Bromnitromethan mit Formaldehyd (vgl. Fermin!) vgl. Maas, Chem. Ztg. 1898, S. 928; ferner Chem. Ztg. Repert. 1897, S. 278: durch Kondensation der beiden Komponenten entsteht Mononitrobromtrimethylenglykol als weißer, krystalliner Körper vom Schmp. 107: $CH_2(OH).CBr(NO_2).CH_2(OH)$.

sprünglich blaue Verbindung zurückgebildet wird. Wird jedenfalls das Filtrat von dieser zweiten Umsetzung mit Silberoxyd eingedunstet oder wird, was dasselbe ist, das Filtrat einer gleich von vornherein mit überschüssigem Silberoxyd versetzten, alkoholischen Lösung des blauen Öles eindunsten gelassen, so scheidet sich zunächst aus der wasserhellen Lösung nochmals Bromsilber ab — es muß also eine dasselbe lösende Verbindung vorhanden sein —, das davon Abfiltrierte setzt danach aus farbloser Lösung dauernd metallisches Silber ab, so daß bisher noch keine brom- und silberfreie Verbindung erhalten werden konnte.

r) Nachweis der Nitrosogruppe der blauen Verbindung durch Abspaltung und Überführung in braune Ferroverbindungen ist mir bisher nicht geluugen. (Versuche mit $FeSO_4$ in konz. H_2SO_4.) (Nachweis des Nitrosostickstoffs vgl. Chem. Ztg. **1896**, S. 885.)

s) Feste Krystalle wurden aus dem blauen Öl beim Schütteln mit wäßrigen Lösungen folgender Substanzen erhalten: Benzolsulfosäure, Pikrinsäure, Natriumxanthogenat, Glykokoll (Schmelzpunkt des Produktes war 65°, während reines Glykokoll bei 260° schmilzt). Acetanilid in Substanz entfärbt allmählich das blaue Öl, schneller, wenn letzteres in geschmolzenes Acetanilid eingetragen wird.

VI. Destillation der blauen Verbindung unter gewöhnlichem Druck.

Eigentlich feststehende Siedepunkte ließen sich nicht konstatieren. Von ungefähr 50° an entwichen Ströme von braunen Dämpfen; außerdem machte sich ein erstickender, die Augen heftig reizender Geruch bemerbar. Alle Fraktionen waren dunkelbraun gefärbt. (Brom selbst siedet bei 59°.) (Die von Kekulé entdeckte feste Verbindung $C_2N_2O_2Br_2$ schmilzt bei 50°, siedet gegen 130°.) Gleichzeitig wird die Substanz zersetzt, indem sich gelbbraune Dämpfe bilden, in denen Stickoxyde nachgewiesen werden können. Beim ersten Versuche im gewöhnlichen Destillierkolben — ein Vakuumdestillierapparat stand nicht zur Verfügung — dauernd bis zum Ende mit kleiner Flamme erhitzt — wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

1. bis ca. 120°: beträchtliche Menge;
2. von 120—150°: ca. $^1/_{10}$ der Menge von 1;
3. von 160—180°: Menge $^1/_2$ bis $^2/_3$ der von 1;
4. von 180° an; dazu kommt das Kondensat aus dem schwelenden festen Rückstand; Menge gering. Der Rückstand im Kolben war schmierig verharzt; es entwickelten sich gelbliche, schwelende Dämpfe.

Bei einem zweiten Versuch wurde noch etwas vorsichtiger erhitzt; bei ca. 90° begann der Inhalt von selbst weiter zu sieden, wobei stürmisches Blasenwerfen eintrat; Destillat = Fraktion I.

Dann vorsichtig weiter erhitzt: bei 130° setzte von neuem eine spontane Gasentwicklung ein, wobei die Temperatur auf ca. 150° stieg; Fraktion II.

Als die Reaktion beendigt war, wurde langsam weiter erhitzt und von 160—180° aufgefangen; Fraktion III.

Kondensat bei 180° und Kondensat der schwelenden Dämpfe; Fraktion IV. Als Rückstand verblieb auch hier im Kolben eine schmierige harzige Masse, die beim Übergießen mit Ammoniak heftig reagierte, aus der sich aber keine besonderen Produkte isolieren ließen.

Beide Destillationsfraktionen, die mit arabischen wie die mit römischen Ziffern bezeichneten, verhielten sich gleichmäßig; nach 12 Stunden zeigten sie folgendes Bild:

1 = I: Es sind ziemlich viel weiße, blätterige Krystalle angesetzt.
2 = II: Flüssig geblieben.
3 = III: Ein großer Teil blätteriger Krystalle ist ausgefallen.
4 = IV: Alles zu hellrotweißen Krystallen erstarrt.

Der Befund war noch genau derselbe, nachdem die Krystalle samt ihren Lösungen in ihren verschlossenen Reagensgläsern $^1/_2$ Jahr lang gestanden hatten. Die zusammengehörigen Fraktionen — 2 = II war nach kurzer Zeit ebenfalls zu rein weißen Krystallen erstarrt — wurden vereinigt, die Mutterlauge abgegossen und die Krystalle gereinigt und getrocknet. Die vereinigten Krystalle von 3 = III wurden in einen Chlorcalciumexsiccator, in dem ein Schälchen mit konz. H_2SO_4 stand, gebracht, um sie zu trocknen und eventuell das über-

schüssige Brom zu verjagen. Sie blieben ungefähr $^1/_2$ Jahr lang so stehen; während dieser Zeit verloren sie sehr viel Brom, so daß die Schwefelsäure ca. 10 mal erneuert werden mußte, da sie sich immer tief braun gefärbt hatte. Zur Zeit hatte der Exsiccator mit der einen Seite der Sonne zugewendet gestanden; an dieser Seite waren aus der Substanz vermöge der Sonnenwärme glasklare, große prismatische Krystalle sublimiert. Sie wurden sorgfältig gesammelt; sie hatten den ursprünglichen typischen, zu Tränen reizenden Geruch, waren bromhaltig, schmolzen klar bei 89—90°, erstarrten wieder bei 84° und zeigten danach denselben Schmelzpunkt. Die im Schälchen des Exsiccators stehende Substanz war gelblich gefärbt und zeigte ebenfalls den Schmp. 89—90°. Es kann also angenommen werden, daß die im Schälchen verbliebene Substanz nun eine konstante Zusammensetzung erreicht hatte, da sie den gleichen Schmelzpunkt wie die aus ihr durch Sublimation entstandene reine Substanz besaß.

Von der etwas gelblichen Substanz wurde eine Brombestimmung gemacht, indem abgewogene Mengen mit konz. HNO_3 nach Zusatz von $AgNO_3$ im Becherglas verkocht wurden; die abfiltrierten Fällungen wurden nochmals in Ammoniak gelöst und mit HNO_3 gefällt.

Je 1 g gaben 1,1680 g AgBr, entsprechend 49,70% Br.
Je 1 g gaben 1,1706 g AgBr, entsprechend 49,81% Br.

Nach einjährigem Aufbewahren wurde eine neue Brombestimmung gemacht:

0,3184 g gaben 0,3704 g AgBr, entsprechend 49,50% Br.

Die Substanz hat sich also kaum verändert.

Aus Jodkalium macht diese Bromverbindung in der Kälte kein Jod frei, auch nicht nach Zusatz von verdünnter H_2SO_4. Wurde die Substanz nach Übergießen mit Jodkaliumlösung erwärmt, bis sie geschmolzen war, so wurde die Lösung intensiv braun gefärbt; wurde die Lösung abgegossen und die geschmolzene Substanz mit neuer Jodkaliumlösung oder mit Wasser übergossen, so wurde sie plötzlich fest, und zwar zeigte sie an einigen Stellen eine rein weiße, an anderen dagegen eine intensive violettrote Farbe. Letztere spricht dafür, daß die Substanz zum Teil eine Nitrolsäure von der Formel

: $C(NO)(NO_2)$ enthält, welche nach Beilstein, Bd. I, S. 202 dadurch ausgezeichnet sind, daß sie violette Kalisalze bilden. Es bleibt hierbei unentschieden, ob diese Nitrolsäure von vornherein im blauen Öl vorhanden oder erst nachträglich durch innere Umsetzung entstanden ist.

Nach Abgießen der braun gefärbten Jodkaliumlösung wurde obige Substanz mit kaltem Wasser zum Erstarren gebracht, abfiltriert, in wenig Alkohol gelöst (die violett gefärbten Anteile wurden zurückgelassen), durch Versetzen des Filtrats mit viel Wasser ausgefällt und abfiltriert. Es wurde so lange gewaschen, bis das Waschwasser farblos ablief. Dann wurde in wenig Alkohol, worin die Substanz sehr leicht löslich war, gelöst und das Filtrat, da nach 24 stündigem Stehen aus demselben nichts gefallen war, mit Wasser versetzt. Die schneeweiße Fällung wurde abfiltriert und getrocknet. Sie roch ziemlich scharf, verknisterte in der Flamme und erwies sich als stark bromhaltig; beim Zerreiben in der Achatschale schwaches Knistern, triboelektrisch. Die trockene, schneeweiße Substanz ergab folgende Bromwerte:

0,2493 g gaben 0,2443 g AgBr, entsprechend 41,70% Br.
0,2216 g gaben 0,2157 g AgBr, entsprechend 41,42% Br.

VII. Theoretisches über die Natur des blauen Bromproduktes.

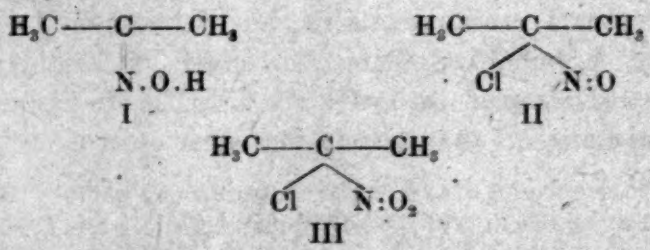
Nach den bisherigen Reaktionen enthält das fragliche Produkt Brom und Stickstoff, welch letzterer wahrscheinlich an Sauerstoff gebunden ist. Daß es irgendwie in genetischem Zusammenhang mit den Halogennitroacetonitrilen steht, ist den schon beschriebenen physiologischen Reaktionen nach wahrscheinlich. In Betracht kommen nur Methanderivate, deren Halogennitroprodukte aber farblos sind. Eine blaue Substanzfärbung ist nun bestimmten Nitrosoverbindungen eigentümlich, nämlich

1. den Pseudonitrolen von der Formel $R_2C(NONO_2)$, welche feste Substanzen sind, die beim Erwärmen zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen,

2. den Halogennitrosokohlenwasserstoffen, welche blaue Flüssigkeiten bilden.

Verbindungen, welche für die hier zur Diskussion stehende vor allem in Frage kommen, entstehen beim Behandeln von Oximen mit Halogenen. Als Beispiel für die Bildung seien angeführt:

1. Ponzio studierte die Einwirkung von Hypochlorit auf Acetonoxim [Referat in der Chemiker-Ztg. 1905, Bd. II, S. 1273; vgl. auch Franzen u. Zimmermann, Über die Einwirkung von Amylnitrit auf Oxime, dies. Journ. [2] 73, 253 (1906)]. Beim Zugeben von Natriumhypochlorit zu Acetoxim in der Kälte beobachtete er die Bildung von blauen Tröpfchen, die sich beim Zufügen von mehr Hypochlorit am Boden der farblosen Flüssigkeit ansammelten. Bei noch weiterem Zusatz von Hypochlorit verschwanden sie wieder, und es entstand eine Verbindung, die sich durch Analyse, Dampfdichtebestimmung und Beständigkeit gegen Alkali als 2-Chlornitropropan (III) kennzeichnete. Die als blaues Zwischenprodukt auftretende Verbindung sah er als 2-Chlor-2-nitrosopropan (II) an. Die Reaktion stellt sich im Formelbild also folgendermaßen dar:



2. Zur Gewinnung von Tetranitrosobenzol wird Dichinoyltetroxim in konz. Sodalösung eingetragen und unter Eiskühlung Natriumhypochloritlösung zugesetzt [Nietzki u. Geese, Ber. 32, 505 (1899)]. Ferner aus Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, Leipzig 1911, Bd. II, S. 705 usw.

3. Darstellung von Chlornitrosoäthan aus Acetaldoxim und Chlor in salzsaurer Lösung [Piloty u. Steinbach, Ber. 35, 3113 (1902)]. 5 g Oxim werden unter guter Kühlung in 30 g verdünnter HCl gelöst. In die durch Kältemischung gekühlte Lösung wird ein kräftiger Chlorstrom geleitet, wobei sich die Nitrosoverbindung in blauen Tröpfchen abscheidet.

4. Bromnitrosopropan kann durch Einwirkung von Brom in Pyridin auf Acetoxim gewonnen werden [Piloty, Ber. 31, 452 (1898)]. 50 g Acetoxim werden in 500 g Wasser gelöst, dazu 60 g Pyridin gegeben, in die auf 0° abgekühlte Lösung werden unter Umschütteln in kleinen Portionen 100 g Brom eingetragen, wobei sich ein gelbes Öl bildet, während die Flüssigkeit tief grün gefärbt wird; wird letztere blau, muß noch Brom zugesetzt werden. Das Produkt ist ein schweres, tiefblaues Öl von stechendem Geruch; es wird im Scheidetrichter trocken gewaschen, filtriert und im Vakuum aus einem auf 30° erwärmten Wasserbad in gekühlte Vorlagen destilliert.

5. Erwähnt sei eine Notiz, wonach gelbes Quecksilberoxyd beim Kochen mit Diacetonhydroxylamin in Chloroformlösung letzteres oxydiert, wobei die Chloroformlösung eine tiefblaue Färbung annimmt [Harries, Ber. 31, 543, 1809 (1898); Bamberger u. Seligmann, Ber. 36, 697 (1903)]. Diese Notiz ist deshalb wichtig, weil bei der Knallquecksilberreaktion möglicherweise ebenfalls eine eigene Reaktion des dabei vorhandenen Quecksilberoxyds in Erscheinung tritt.

Zur Charakteristik der Nitrosoverbindungen heißt es bei Weyl, Die Methoden der organischen Chemie: „Sie existieren in zwei Polymeren: bimolekular, fest, farblos; monomolekular, flüssig, blau. Die festen schmelzen meist zu blauen Ölen; sie haben einen typischen Geruch. Die Nuance des Blau nimmt mit der Alkylgruppe zu, so daß die Äthylverbindung tiefer blau ist als die entsprechende Methylverbindung. Aliphatische Nitrosoverbindungen, welche die Gruppe $>C\begin{matrix}H\\NO\end{matrix}$ enthalten, werden durch Alkali zum Teil umgelagert in $>C{=}N{-}OH$. Durch Oxydation, welche man am besten mit Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung unter Eiskühlung vornimmt, gehen die blauen Nitrosoverbindungen in feste, gelbe Nitrokörper über.[1]) Durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung (die Verbindung wird in Essigsäure 1:1 gelöst) entstehen die entsprechenden Amine. Die Umsetzung der Bromnitrosoverbindungen mit Silbernitrit wird am besten in der Weise vorgenommen, daß letztere mit der 10fachen Menge Äther gemischt und unter Schütteln nach und nach etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrit zugegeben wird; nach Beendigung der unter Erwärmung verlaufenden Reaktion wird filtriert, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Nitrosoverbindungen können quantitativ durch Umsetzung mit Phenylhydrazin in Eisessig bestimmt werden, indem nach der Gleichung:

$$R.NO + C_6H_5.NH.NH_2 = C_6H_6 + H_2O + N_2 + R.N$$

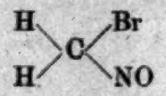
für jede Nitrosogruppe 2 Atome Stickstoff entwickelt werden."

Die blaue Verbindung aus Knallquecksilber wurde von mir entdeckt und analysiert, bevor mir die vorliegenden Notizen zur Kenntnis kamen. Für die Struktur derselben kommen

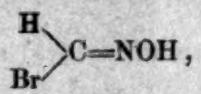
[1]) J. Schmidt u. Widmann, Ber. 42, 497 (1909).

folgende beiden Möglichkeiten in Betracht, wobei allerdings ohne eingehendere Untersuchungen nicht für Einheitlichkeit garantiert werden kann, vielmehr damit gerechnet werden muß, daß Gemische aus beiden Gruppen vorliegen:

1. Der blaue Körper ist Bromnitrosomethan,



(Bromgehalt 64,51 %). Dieses kann entweder direkt aus dem Carbonyloxim entstanden sein, als welches die Knallsäure aufzufassen ist, oder die Bromwasserstoffsäure, welche im Alkalihypobromit vorhanden ist, hat ähnlich wie Salzsäure aus Knallsäure Formhydroxamsäurebromid,



gebildet, wie dies tatsächlich von wäßriger Bromwasserstoffsäure nachgewiesen ist[1]), welch letzteres sich in Bromnitrosomethan umlagert. Daneben können durch weitere Bromierung oder Oxydation entstehen:

Dibromnitrosomethan,	$CHBr_2.NO$	(78,81 % Br)
Tribromnitrosomethan,	$CBr_3.NO$	(85,10 „ Br)
Bromnitromethan,	$CH_2Br.NO_2$	(57,07 „ Br)
Dibromnitromethan,	$CHBr_2.NO_2$	(73,06 „ Br).

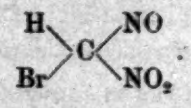
Letztere beiden Verbindungen sind insofern eng verknüpft mit Nitromethan, welches von anderen Forschern (Nef) in engen genetischen Zusammenhang mit Knallquecksilber gebracht worden ist, als dasselbe bei abwechselndem Behandeln mit Brom und Alkali in die beiden Bromnitromethane übergeht.[2])

2. Ähnlich wie wäßrige Salzsäure könnte Bromwasserstoffsäure einen Teil der zunächst gebildeten Bromhydroxamsäure weiter zerlegen in Hydroxylamin und Ameisensäure, das Hydroxylamin könnte auf gleichzeitig gebildetes Dibromnitrocarbür unter Bildung von Nitrolsäuren und Pseudonitrolen einwirken; durch diese Reaktion wird aber gerade das Brom aus dem Dibromnitrocarbür herausgespalten, so daß eine brom-

[1]) Beilstein, Bd. I, S. 1457.

[2]) Darstellung des Bromnitromethans aus Nitromethan, Barytwasser und Brom als Öl vom Siedep. 148° vgl. Chem. Ztg. Repert. 1897, S. 297.

freie Verbindung resultieren würde. Da das vorliegende blaue Öl aber bromhaltig ist, so müßte man zur Erklärung schon die Bildung eines Brompseudonitrols annehmen:



Letzteres ist aber sehr unwahrscheinlich. (Über teilweise Bildung einer Nitrolsäure vgl. oben Abschnitt 7.) Infolgedessen ist das blaue Öl mit großer Wahrscheinlichkeit als Bromnitrosomethan anzusprechen.

Dazu stimmen auch ziemlich gut die im folgenden Abschnitt angegebenen Analysenwerte für Brom, ferner die Tatsache, daß die zur Darstellung verwendete Hypobromitlösung auch mit anderen Oximen, beispielsweise mit Dimethylglyoxim, eine blaugrüne Färbung gab, wenn letzteres in erstere eingetragen wurde.

Ponzio[1]) hat übrigens weiterhin wie auch Beilstein angegeben, daß rotes Blutlaugensalz dieselben Verbindungen ergäbe wie Hypobromit. Ich stellte infolgedessen auch damit Versuche an, die aber kein Resultat zeitigten; es trat keine Blaufärbung und auch keine Lösung des Knallquecksilbers ein; nach längerem Stehen nahm die über dem Knallquecksilber befindliche Blutlaugensalzlösung einen dunkelbraunen Ton an; auch beim Kochen oder Behandeln mit Salzsäure trat keine bemerkenswerte Reaktion ein.

Nebenher kann bei Darstellung der blauen Verbindung auch eine Einwirkung des Hypobromits auf Ameisensäure stattgehabt, welche durch teilweisen Zerfall von Formhydroxamsäure entstanden ist. Hierbei würden aber nur gasförmige Bestandteile entstehen, wie Bognar[2]) bei der Einwirkung von Brom auf Ameisensäure gefunden. Nach ihm ist die Reaktion folgende:

$$Br_2 + H.COOH = CO_2 + 2\,HBr.$$

Es ist nun nicht ausgeschlossen, daß der hierbei freiwerdende Bromwasserstoff wieder mit der Hydroxamsäure oder dem Hydroxylamin reagiert.

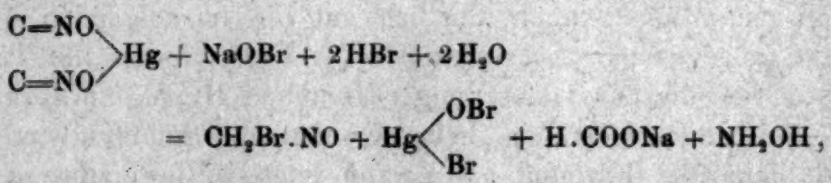
---

[1]) Chem.-Ztg. 1906, S. 236.

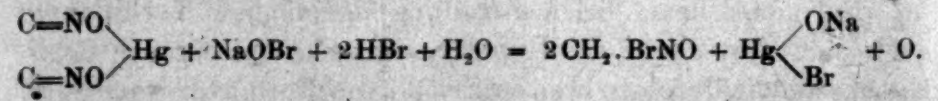
[2]) Z. f. physik. Chem. 71, 529 (1910); desgl. Joseph, ebenda 76, 156 (1911).

Was die oben angeführten, für Nitrosoverbindungen wichtigen Reaktionen betrifft, so geht aus den im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Ergebnissen hervor, daß die Reaktion mit Phenylhydrazin nicht gelang, wofür vielleicht das vorhandene Bromatom die störende Ursache ist, während Reduktions- und Oxydationswirkungen ausgelöst wurden, wohingegen die kompliziertere Reaktion mit Silberoxyd noch aufgeklärt werden muß.

Die Bildung des blauen Bromnitrosomethans kann so erfolgen:



so daß also 1 Mol. Knallquecksilber zur Hälfte in Bromnitrosomethan überginge, während die andere Hälfte die bekannten Bruchstücke Hydroxylamin und Ameisensäure liefern würde. Nach dieser Gleichung würden 100 Teile Knallquecksilber 43,66 Teile Bromnitrosomethan geben. Oder aber 1 Mol. Knallquecksilber liefert 2 Mol. Bromnitrosomethan, so daß 100 Teile 87 Teile ergäben. Da bei der Darstellung im Großen (vgl. oben Abschnitt 5) tatsächlich 80—85 Teile erhalten wurden, so verläuft die Reaktion in letzterem Sinne also in einfachster Form nach der Gleichung:



Nach dieser Gleichung würden 100 g Knallquecksilber 84,5 g = 22,3 ccm Brom erfordern, während zur Umsetzung von 100 g (vgl. oben Abschn. 5) tatsächlich die sechsfache Menge gebraucht wurde, woraus hervorgeht, daß die Reaktion doch nicht so einfach verläuft, wie in der Gleichung skizziert ist.

VIII. Brombestimmung des blauen Öls.

Es wurden zwei verschiedene Bestimmungen ausgeführt.

1. Abgewogene Mengen der mit Kalilauge gewaschenen, über Chlorcalcium gut getrockneten Substanz wurden mit Wasser oder Alkohol überschichtet und dann unter Zusatz

von Silbernitrat mit konz. Salpetersäure gekocht (schon die alkoholischen Lösungen gaben mit Silbernitrat eine starke Fällung von Bromsilber); andere Proben wurden unter Zusatz von festem Silbernitrat mit rauchender Salpetersäure zersetzt, wobei aber Verluste unvermeidlich waren. Die erhaltenen Bromsilberniederschläge waren sehr unrein, sie wurden deshalb abfiltriert, ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und wieder mit Salpetersäure gefällt, auch jetzt ließ sich wieder nicht vermeiden, daß einige kleine bläulichgrüne Krystalle mit ausfielen, weshalb die abfiltrierten, ausgewaschenen, getrockneten und gewogenen Niederschläge vorsichtig geglüht wurden, um die anhaftende organische Substanz zu zerstören. Hierbei wurde in einem Falle der Tiegel unter lautem, peitschenähnlichem Knall in kleine Stücke zerschmettert. Demnach müssen sich in dem Niederschlag Teile einer explosiven Substanz, wahrscheinlich eines explosiven Silbersalzes, befunden haben.[1])

Bei der Br-Bestimmung nach Carius wurden gefunden: 64,27% Br; berechnet für Bromnitrosomethan: 64,51% Br.

2. Beim Eintragen in 10prozent. Jodkaliumlösung wird sofort Jod freigemacht, welches mit n/10-Thiosulfatlösung titriert werden kann. Die Bestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß einige Tropfen des Öls in ein 50—60 ccm fassendes Kölbchen mit eingeschliffenem Stopfen abgewogen, mit 30 ccm Jodkaliumlösung übergossen und im verschlossenen Kölbchen tüchtig durchgeschüttelt wurden, bis alles blaue Öl verschwunden war; dies war bei 0,2—0,3 g in einigen Minuten der Fall. Die Jodabscheidung begann sofort, es scheidet sich in geringer Menge ein weißes Salz ab. Zweckmäßig werden nur 0,2—0,3 g Substanz abgewogen; denn bei mehr Substanz ballt sich diese leicht zusammen und überzieht sich mit einer Kruste, in die das Jodkalium nicht weiter lösend eindringt. In diesem Falle muß die überstehende Lösung für sich titriert, abgegossen, dann der Rückstand mit wenig Alkohol, worin sich die braune Jodkruste löst, übergossen und nun nochmals titriert werden. Titriert wird in einem Becherglas, in das der Kölbcheninhalt mit Jodkaliumlösung gespült wird. Die einzelnen

[1]) Vgl. dazu Beilstein, Bd. I, S. 202: Die Explosivität des $HgCl_2$-Salzes des Nitromethans und weiterhin der Alkalisalze des Dibromdinitromethans.

Titrationswerte stimmen nicht allzugut untereinander überein, besonders nicht diejenigen, bei denen viel Substanz verwendet wurde. Es scheint dies an der Substanz selbst zu liegen; denn es wurde bei fast allen Titrationen beobachtet, daß, wenn die auf farblos titrierten Lösungen 6—12 Stunden gestanden hatten, eine nochmalige mehr oder weniger starke, durch ausgeschiedenes Jod bedingte Gelbfärbung eingetreten war. Desgleichen gab das in geringer Menge ausgefallene, in Wasser unlösliche, weiße Salz beim Zerkochen mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure in Alkohol noch eine geringe Jodabscheidung. Diese letzteren Reaktionen können aber auch durch andere Atomgruppen als das Brom, z. B. durch die Nitrosogruppe, veranlaßt sein, wie andererseits bei allzu langem Stehen unter der Jodkaliumlösung ein Teil des Jods durch Bindungen am Methankohlenstoff wieder verschwinden kann. Deshalb geben geringe Substanzmengen, die sofort titriert werden, die besten Werte, wenn auch der theoretische Wert kaum erreicht wurde; immerhin deuten auch die hier erhaltenen Werte auf Bromnitrosomethan hin.

Substanz in g	Verbrauchte ccm Thiosulfat pro Substanz	pro 1 g	% Brom	Bemerkungen
0,0617	4,95 ccm	80,2 ccm	64,16	
0,1327	10,50 „	79,8 „	63,84	
0,1430	11,30 „	79,02 „	63,22	12 Stunden mit KJ stehen gelassen
0,3592	28,6 „	79,56 „	63,61	
0,7830	60,9 „	77,80 „	62,24	Unter Zusatz von verdünnter H_2SO_4 schwach erwärmt
0,3282	24,4 „	74,35 „	59,48	Unter Zusatz von Alkohol titriert
0,2443	18,4 „	75,32 „	60,25	
0,7035	57,0 „	81,03 „	64,82	Weißes Salz zum Schluß mit Alkohol und H_2SO_4 zersetzt und mittitriert

Berechnet für Bromnitrosomethan, $CH_2Br.NO$: 64,51 % Br.

Die sich abspielende Reaktion kann, da offenbar das Brom eine äquivalente Menge Jod frei macht, folgendermaßen skizziert werden:

$$CH_2Br.NO + KJ + H_2O = KBr + J + CH_3NO_2 \text{ (Nitromethan).}$$

Die fertig titrierten Lösungen wurden auf dem Wasserbade eingedampft; es resultierten braune, krümelige Massen, die beim Erhitzen keine organische Substanz erkennen ließen. Da das Nitromethan Salze, und zwar solche explosiven Charakters bildet, so scheint, da keine Spur davon aufgefunden wurde, die Zersetzung durch die Gleichung nicht völlig wiedergegeben zu sein.

IX. Andere Bromierungsmethoden.

Knallquecksilber wird weder von Eisessig noch von Essigsäureanhydrid angegriffen.

a) Wird das Salz in Essigsäureanhydrid suspendiert und Brom zugegeben, so verschwindet es so wie die gelbe Bromfarbe allmählich. Aus der hellbraunen Lösung fällt beim Stehen nichts aus. Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich ein hellgelbes Öl aus. Die über dem Öl stehende wäßrige Schicht gibt, nach dem Abgießen mit Soda versetzt, einen weißen Hg-haltigen Niederschlag, der bei der Analyse (Elektrolyse) folgende Werte lieferte:

0,2 g gaben 0,1400 g Hg, entsprechend 70,00% Hg,
0,2 g gaben 0,1396 g Hg, entsprechend 69,80% Hg,

die auf ein basisches Bromid hinweisen. Das Öl erstarrt allmählich. Es riecht genau so beißend wie die blaue mit Hypobromit erhaltene Verbindung.

b) 5 g graues, trockenes Knallquecksilber wurden in 100 ccm Bromeisessiglösung eingetragen (80 ccm Eisessig + 20 ccm Brom); es findet nur eine gelinde Gasentwicklung statt, und es löst sich nur wenig. Die Bromfarbe bleibt bestehen. Nach zehnstündigem Stehen lag am Boden ein Niederschlag von weißen Nadeln; sie wurden abfiltriert und so lange mit Eisessig gewaschen, bis sie bromfrei waren. Dann wurden sie mit Alkohol gewaschen, worin sie restlos löslich waren. Durch Eindampfen dieser Lösung wurden rein weiße, glänzende Nadeln erhalten, die keine Spur mehr von Explosionsfähigkeit zeigten, sondern über der freien Flamme völlig sublimierten; in Wasser waren sie schwer löslich. Die Krystallform, Löslichkeit in Alkohol, Schwerlöslichkeit in Wasser deuten auf Queck-

silberbromid, wozu auch die elektrolytische Hg-Bestimmung stimmt:

0,2028 g gaben 0,1130 g Hg, entsprechend 55,72% Hg.
0,2022 g gaben 0,1129 g Hg, entsprechend 55,83% Hg.
HgBr erfordert 55,56% Hg.

Obiges Filtrat, das durch Brom braun gefärbt war, wurde mit Soda zersetzt; am Boden schieden sich einige blaue Öltröpfchen ab wie bei der Hypobromitreaktion. Es konnten aber keine einheitlichen Produkte gewonnen werden.

10 g graues, trockenes Knallquecksilber wurden mit 50 ccm Eisessig übergossen, dann tropfenweise mit Brom versetzt und geschüttelt. Die ersten Tropfen verschwanden langsam, die folgenden immer schneller, wobei beträchtliche Erwärmung auftrat, die bis zum Sieden der Lösung ging. Nachdem ca. 4,5 ccm Brom zugegeben waren, verschwand die braune Farbe auch bei längerem Schütteln nicht mehr. Am Boden lag ein dicker weißer Niederschlag von Quecksilberbromid (8 g); ca. $^1/_3$ befand sich also in Lösung.

Nach der Gleichung:

$$C_2N_2O_2Hg + 2Br_2 = HgBr_2 + C_2N_2O_2Br_2$$

müßten 10 g Knallquecksilber 3,54 ccm Brom verbrauchen, während etwas über 4 ccm angewandt wurden. Versuche, durch Behandeln des Knallquecksilbers mit Bromeisessiglösung und Rücktitration des durch das restliche Brom aus zugesetztem Jodkalium freigemachten Jods mit Thiosulfat das Knallquecksilber wertgemäß zu bestimmen, scheiterten. Dann wurden zwei gleiche Mengen Bromeisessiglösung mit der gleichen Menge KJ-Lösung versetzt, wobei J-Ausscheidung eintrat, und zu der einen eine bestimmte Menge Knallquecksilber gegeben, welches sich unter Erwärmung und Bildung von $K_2(HgJ_4)$ völlig löste; beim Zurücktitrieren mit Thiosulfat wurde jedoch beide Male die gleiche Menge verbraucht.

d) 20 ccm der Bromeisessiglösung (80 ccm Eisessig + 20 ccm Brom) wurden mit 60 ccm 10 proz. Kalilauge versetzt. Wurde Knallquecksilber mit dieser braunen Lösung vermischt, so trat dieselbe blaue Verbindung auf, die mit Hypobromit entsteht, nur nicht ganz so intensiv. Beim Erhitzen verschwand die blaue Färbung, und es wurde eine klare, farblose Lösung erzielt.

e) Darstellung des Bromnitrosomethans mit Brom in Pyridin gelang nicht, obwohl diese, z. B. zur Darstellung von Bromnitrosopropan, angewandte Methode[1]) wegen der Löslichkeit des Knallquecksilbers in Pyridin gerade recht geeignet erscheinen mußte. In 200 ccm Pyridin wurden $^1/_4$ Mol = 16 ccm Brom unter guter Kühlung eingetragen; in 130 ccm der rotbraunen Lösung wurden dann nach und nach 8 g Knallquecksilber gegeben, die unter heftiger Reaktion, zum Teil unter Feuererscheinung, gelöst wurden. Beim Stehenlassen schieden sich schmierige, braunschwarze Massen ab, die zum größten Teil aus bromiertem Pyridin bestanden, aber keine Spur des blauen Bromnitrosomethans enthielten.

Ebensowenig gelang die Darstellung der blauen Verbindung, wenn das Brom zuvor mit wechselnden Mengen Wasser verdünnt war.

Als Anhang sei hier die Wirkung einer Lösung von Brom in Ammoniak auf Knallquecksilber erwähnt. Beim Eintragen von Brom in Ammoniak bildet sich kein Hypobromit, sondern es findet folgende Reaktion statt:

$$8\,NH_3 + 6\,Br = 6\,NH_4Br + N_2,$$

d. h. es entsteht unter Entweichen von Stickstoff Bromammonium.[2]) In 200 ccm konz. Ammoniaks, dem 200 ccm Wasser zugesetzt waren, wurden nach und nach 25 ccm Brom eingetragen; es erfolgte eine stürmische Reaktion, wobei neben Stickstoff auch ein Teil des Bromammoniums durch Sublimation sich verflüchtigte; schließlich wurde eine klare, hellgelbliche Lösung erhalten, die noch ziemlich stark ammoniakalisch war. In diese Lösung wurden nun 54 g trockenes, graues Knallquecksilber eingetragen, die unter geringer Gasentwicklung völlig in Lösung gingen. Eine Farbveränderung trat nicht ein.

(Ein Teil des Knallquecksilbers wurde vorher in Ammoniak gelöst, vom abgeschiedenen Quecksilber klar filtriert und hierzu ein Teil obiger Bromammoniumlösung hinzugegeben. Es trat aber weder so noch bei längerem Stehen der Lösung irgendeine Anderung im Verhalten gegen Knallquecksilber ein im

[1]) Piloty, Ber. 31, 452 (1898); Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. II, S. 705 usw.

[2]) Graham-Otto, Anorgan. Chemie Bd. III, S. 485.

Vergleich mit obiger direkter Lösung des Knallquecksilbers in Bromammoniumlösung.) Während die gewöhnliche Lösung des Knallquecksilbers in reinem Ammoniak schon nach eintägigem Stehen deutliche Verfärbung zeigt, war diese hier noch nach 2 Tagen in der Farbe unverändert, es begann sich ein gelblich weißer, krystallinischer Niederschlag abzuscheiden. Auch nach 6 Tagen war die Lösung im übrigen unverändert, die Menge des Niederschlages war größer geworden, dieser wurde nun abfiltriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, dann mit Alkohol–Äther gewaschen und getrocknet; es waren große, citronengelbe Krystalle. Die Mutterlauge schied bei weiterem Stehen an den Wandungen des Gefäßes einen dichten, weißen, amorphen Niederschlag ab.

Die gelben Krystalle erwiesen sich als nicht explosiv; sie enthielten Quecksilber wie auch Brom. In verdünnter Salpetersäure waren sie schwer löslich; beim Elektrolysieren dieser Lösung wurden folgende Hg-Werte gefunden:

0,6352 g gaben 0,3316 g Hg, entsprechend 52,20% Hg.
0,6456 g gaben 0,3359 g Hg, entsprechend 52,03% Hg.

Die Brombestimmung ergab folgende Werte:

2,1710 g gaben 1,3624 g AgBr, entsprechend 26,69% Br.
1,2700 g gaben 0,8078 g AgBr, entsprechend 27,06% Br.

Eine einwandfreie Formel ließ sich aus diesen Werten nicht aufstellen; wahrscheinlich liegt ein basisches Quecksilberbromid, eventuell in Verbindung mit Bromammonium, vor.

X. Neue analytische Reaktion.

Mit der Hypobromitlösung a wie c (vgl. S. 268) läßt sich ebenfalls eine Blaufärbung mit Knallquecksilber erzielen, wenn man folgendermaßen verfährt: 0,3 g trockenes Knallquecksilber werden mit ca. 1 ccm der Lösung a übergossen; es erfolgt heftige Stickstoffentwicklung und Bildung eines gelblichen Niederschlages. Hat die Gasentwicklung nachgelassen, so wird tropfenweise verdünnte Salzsäure zugegeben: der gelbe Niederschlag löst sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei Zusatz von mehr Salzsäure bekommt sie einen violetten, dann einen reinen blauen Farbenton, so daß sie einer verdünnten Kupfersulfatlösung gleicht. Die Färbung ist dieselbe wie die

mit Kaliumnitrit und Salzsäure erhaltene.[1]) Während jene aber nur auf Zusatz von Salzsäure erhalten wird, entsteht diese auch mit Schwefelsäure und Salpetersäure, weil in dem angewandten Hypobromit das zum Zustandekommen der Färbung notwendige Halogen gegeben ist. Beim Kochen der Lösungen bleibt die blaue Farbe unverändert erhalten; nur wenn mit Salpetersäure angesäuert wird, schlägt die Farbe beim Erwärmen in Hellbraun um.

Es ist fraglich — ich habe wenigstens bis jetzt die Frage nicht einwandfrei entscheiden können —, ob bei dieser eben beschriebenen blauen Farbreaktion derselbe blaue Körper entsteht, wie er in tiefblauer Nuance als schwere, in Wasser unlösliche, Flüssigkeit bei Anwendung von bromhaltigem Hypobromit entsteht. Beide Körper brauchen Halogen zu ihrer Entstehung, doch ist nur der eine von ihnen in Wasser bzw. in verdünnten Säuren löslich. Die Feststellung ihrer Identität muß späteren Versuchen überlassen bleiben.

Wird Knallquecksilber mit Hypobromitlösung übergossen, mit dem gelblichen Niederschlag 12 Stunden stehen gelassen — die Flüssigkeit färbt sich etwas gräulich, weil wahrscheinlich infolge partieller Selbstreduktion etwas Quecksilber ausgeschieden wird — und dann filtriert, so gibt das Filtrat beim tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure zuerst eine weißliche Trübung, dann eine violette, darauf eine rein blaue Färbung. Diese Farbreaktion bleibt aus, sobald Knallquecksilber mit der Hypobromitlösung 48 Stunden gestanden hat.

Die Erzeugung der blauen Färbung gelingt nicht, wenn das Knallquecksilber erst in Salzsäure gelöst und dann Hypobromit zugegeben wird; in diesem Fall tritt nur eine Braunfärbung ein. Vermutlich wird sich auch hier die blaue Reaktion einstellen, die aber in ihrer Stärke hinter der mit Brom erzielten zurückbleibt, da ihr nur Chlor als Halogen zur Verfügung steht; dazu kommt noch, daß aus dem Hypobromit Brom freigemacht wird, welches sonst zur Bildung der blauen Verbindung diente, und nun seinerseits die blaue Chlorverbindung durch seine Färbung verdeckt. Ebenso ließ sich keine blaue, sondern nur eine braune Färbung erzielen, wenn

[1]) Langhans, Z. f. analyt. Chem. 57, 402 (1918).

das mit Hypobromit versetzte Knallquecksilber gleichzeitig damit oder vor Beendigung der auftretenden Gasentwicklung mit Salzsäure versetzt wurde. Offenbar braucht die Bildung der blauen Verbindung einige Zeit; wird diese nicht inne gehalten, so wird vorher aus dem Hypobromit Brom frei gemacht, welches die Braunfärbung verursacht.

Wie schon oben erwähnt, kann zu der Reaktion auch Hypobromitlösung c verwandt werden; zum Hervorrufen der Reaktion kann auch konz. Salzsäure benutzt werden, doch sind die mit verdünnter Säure erzielten Farbtöne reiner und gleichmäßiger.

Die blaue Lösung ist 3—4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur in unveränderter Stärke haltbar; dann blaßt sie allmählich aus. Beim Zusatz von Natronlauge wurde ein weißer, im Überschuß unlöslicher, mit Ammoniak ein weißer, im Überschuß leicht löslicher Niederschlag erhalten.

Ein ungefährer Anhalt über die Natur der blauen Lösung ließ sich aus folgenden beiden Reaktionen erschließen:

1. Die mit Schwefelsäure erhaltene blaue Lösung (Salzsäure mußte wegen der Eigenreaktion mit Permanganat vermieden werden!) entfärbte momentan Kaliumpermanganatlösung (Hypobromitlösung a allein entfärbt Permanganat nicht; beim Ansäuern mit Schwefelsäure färbt sich die Permanganatlösung von ausgeschiedenem Brom braunrot). Es wurde versucht, die blaue Lösung mit Permanganat zu titrieren, allein es wurde kein scharfer Umschlagspunkt erhalten, auch nicht beim Kochen. Jedenfalls aber deutet die Entfärbung der Permanganatlösung auf Anwesenheit einer reduzierenden Substanz.

2. Die blaue Lösung gibt mit Eisenalaun die kirschrote Färbung, die, wie a. a. O.[1]) von mir beschrieben ist, der Formhydroxamsäure zukommt. Diese oder ein Derivat derselben liegt also jedenfalls in der blauen Lösung vor, wozu auch das Reduktionsvermögen von Permanganat stimmt. Die hier genannte Eisenalaunreaktion gelingt am besten, wenn man die blaue Lösung auf das 10—20fache Volumen mit Wasser verdünnt und einen Überschuß schwach gelblicher Eisenalaunlösung zugibt; es tritt dann eine hellkirschrote Färbung ein.

---

[1]) Langhans, Z. f. analyt. Chem. 57, 403 (1918).

Die Verdünnung beträgt, auf das angewandte Knallquecksilber bezogen, 1:4000 bis 1:6000; es liegt hier also eine Reaktion vor, die für Knallquecksilber analytisch ausgewertet werden kann.

XI. Einwirkung von Alkalihypobromit auf knallquecksilberhaltige Zündsätze.

Da es unter Umständen wichtig ist, zu wissen, ob ein Zündsatz, d. h. ein Gemenge, welches gewöhnlich aus Kaliumchlorat, Schwefelantimon, Schellack und Glas besteht, auch Knallquecksilber enthält, so kann die Bildung der blauen Nitrosoverbindung neben der von mir a. a. O. beschriebenen Phenylhydrazinreaktion mit Erfolg hierzu verwendet werden, wenn sie auch nicht ganz so scharf ist wie jene.

0,3—0,5 g des zu untersuchenden Zündsatzes werden mit einigen Kubikzentimetern der Hypobromitlösung b übergossen und gut durchgeschüttelt. Bei Anwesenheit von viel Knallquecksilber kann man deutlich die gebildete blaue Verbindung erkennen. Ist nur wenig Knallquecksilber vorhanden, so wird nach Beendigung der Reaktion mit Äther oder Chloroform (Alkohol genügt auch, ist aber wegen der oben angedeuteten Eigenreaktion mit der blauen Verbindung nicht so geeignet) aufgenommen, filtriert, das Filtrat mit Chlorcalcium getrocknet, nochmals filtriert und entweder im Vakuum eingedunstet, wobei die blaue Farbe erscheint, oder mit Bisulfitlösung geschüttelt oder zu einer der in Abschnit 6 erwähnten Reaktionen verwendet, um so die ursprüngliche Anwesenheit von Knallquecksilber nachzuweisen. Der Nachweis gelingt bei einiger Übung eindeutig.

Andererseits vermag eine Hypobromitlösung von besonderer Konzentration Knallquecksilber zu zerstören (vgl. o.), so daß auch dieses Verhalten für die Zündsatzanalyse zweckmäßig verwendet werden kann, indem z. B. bei Anwendung von Hypobromit–Eisessig–Alkohollösungen das aus Knallquecksilber gebildete Quecksilberbromid, weil es in Alkohol löslich ist, eventuell gleich herausgelöst werden und als solches und damit auch die Anwesenheit von Knallquecksilber nachgewiesen werden kann, indem andererseits durch Zerstörung

des vorhandenen Knallquecksilbers der quantitativen Analyse ein neuer Weg eröffnet wird. Diese Methoden erscheinen deshalb besonders wertvoll, weil die übrigen Zündsatzbestandteile dabei kaum in Mitleidenschaft gezogen werden.

Genauere analytische Untersuchungen von Zündsätzen werden später folgen, desgleichen genauere Untersuchungen der in den einzelnen Abschnitten erwähnten Abbauprodukte, besonders hinsichtlich ihrer Elementaranalyse, die auszuführen mir während des Krieges zwecks mangelnder Apparatur nicht möglich war, Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl usw.

Soviel kann jedoch auf Grund der vorliegenden Untersuchungen gesagt werden, daß in der Überführung des Knallquecksilbers in die blaue Bromnitrosomethanverbindung nicht nur ein wichtiges analytisches Reagens auf Knallquecksilber und dasselbe enthaltende Zündsätze gefunden, sondern damit auch ein weiterer Beweis für die Oximstruktur der Knallsäure gegeben ist. Außerdem ist Knallquecksilber damit als gute Ausgangssubstanz zur Gewinnung von Bromnitrosomethan erwiesen.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

154. Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamanten[1]);

von

Ernst Mohr.

(Eingegangen am 25. August 1918.)

1. Die spannungslosen Formen des Cyclohexanrings und einiger ihm nahe verwandter Ringsysteme.

Die Baeyersche Spannungstheorie[2]) nimmt an, daß im Molekül einer kohlenstoffhaltigen Verbindung eine Spannung besteht, wenn die Valenzen des Kohlenstoffatoms nicht in der normalen, tetraëdrischen Richtung wirken können, sondern infolge Ringbildung gezwungen sind, in einer anderen Richtung zu wirken. Die Spannung wächst mit der Ablenkung. Bei der Bildung des zweigliedrigen Rings (Äthylenbindung) muß jede an der Doppelbindung beteiligte Valenz um 54°44′ aus ihrer normalen Richtung abgelenkt werden, im Trimethylenring um 24°44′, im Tetramethylenring um 9°44′, im Pentamethylenring aber nur um 44′. Am Schluß seiner Ausführungen bemerkt Baeyer, daß die schwarze Kohle offenbar einer möglichst stabilen Anordnung der Kohlenstoffatome entspricht; d. h. es werden in ihr möglichst viele einfache Bindungen und möglichst wenige Ablenkungen der Affinitätsachsen vorkommen. An diesem Satz braucht nur sehr wenig geändert zu werden; statt „schwarzer Kohle“ muß man jetzt „Diamant“ setzen.

---

[1]) Vgl. die gleichlautende Mitteilung in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Stiftung Heinrich Lanz, math.-naturwiss. Klasse, Abteilung A, Jahrgang 1915, 7. Abhandlung.

[2]) Ber. 18, 2277 (1885).

Bei den folgenden Betrachtungen soll, sofern nichts anderes ausdrücklich gesagt wird, angenommen werden, daß die im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome nur den von der Spannungstheorie geforderten Kräften unterliegen. In den Ringen, die aus fünf oder weniger Kohlenstoffatomen bestehen, ist, wie Sachse[1]) gezeigt hat, die Spannung dann am geringsten, wenn die Schwerpunkte der Ringkohlenstoffatome in einer Ebene liegen. Auch bei den Kohlenstoffringen mit mehr als fünf Ringatomen wurde bisher bei der Berechnung der Spannung fast immer die ebene Anordnung aller Ringatome vorausgesetzt und hieraus die Vermutung hergeleitet, daß die Spannung im Ring des Cyclohexans (Ablenkung 5°16′ im Sinne einer Auseinanderspreizung der Valenzen) etwas größer sei, als die im Cyclopentan, und daß mit wachsender Zahl der Ringglieder die Spannung noch weiter zunehme. Im Gegensatz hierzu wies Sachse[1]) nach, daß verschiedene, vollkommen spannungsfreie Formen des Cyclohexans denkbar sind, bei denen die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome nicht in einer Ebene liegen. Abb. 1 und 3 zeigen die beiden wichtigsten dieser Cyclohexanmodelle. Sachse nennt das letztere das symmetrische, das erstere hingegen das unsymmetrische, obwohl es in der hier dargestellten Form zwei ungleichwertige Symmetrieebenen E_1 und E_2 aufweist. Diese Form ist nämlich nur eine

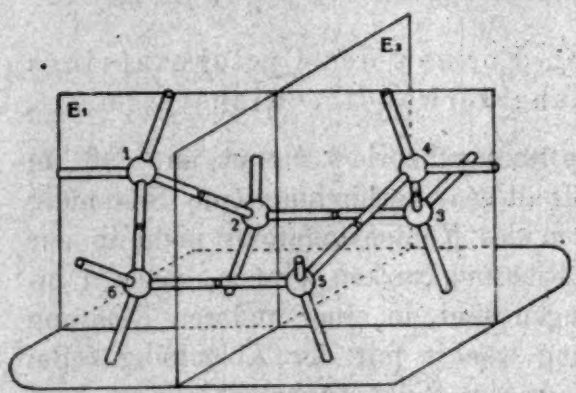


Abb. 1.

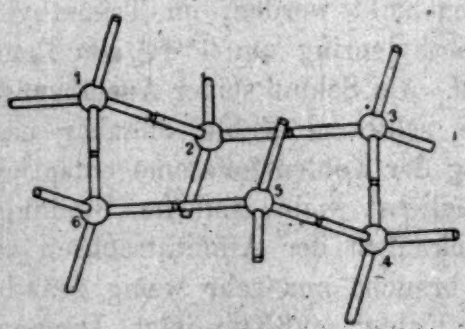


Abb. 2.

[1]) Ber. 23, 1363 (1890); Z. f. physik. Chem. 10, 203 (1892); 11, 185 (1893).

Übergangs- oder Zwischenform in einer stetigen Reihe ähnlicher, aber unsymmetrischer Formen[1]), die das Modell infolge gewisser Verdrehungen der Atommodelle gegeneinander der Reihe nach annehmen kann, ohne daß Spannung im Ring entsteht. Da hier nur die durch Abb. 1 dargestellte Form dieses Modells in Betracht kommt, empfiehlt sich eine Änderung der Sachseschen Bezeichnungen derart, daß man das eine Modell als das rhombisch-pyramidale, das andere als das trigonal-skalenoëdrische bezeichnet. Denn das Modell der Abb. 1 hat alle Symmetrieelemente der rhombisch-pyramidalen (oder rhombisch-hemimorphen) Klasse, das andere (Abb. 3) die der trigonal-skalenoëdrischen.

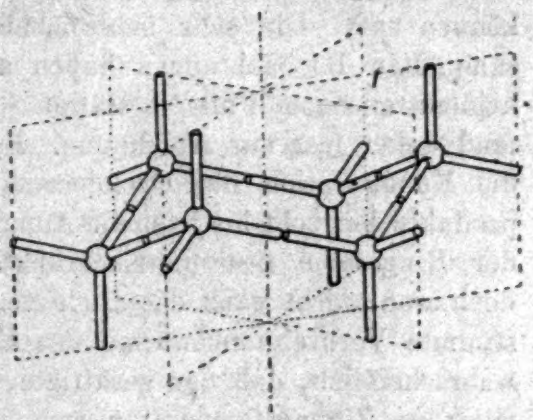


Abb. 3.

Sachse hat darauf hingewiesen, daß man das trigonale Modell (Abb. 3) in sein Spiegelbild (Abb. 4) verwandeln kann, indem man die nach unten gerichteten Atommodelle hinauf-, die nach oben gerichteten hinunterklappt (Version). Durch eine noch einfachere Formänderung kann das rhombische in das trigonale Modell (und umgekehrt) verwandelt werden: klappt man in Abb. 1 das vierte Kohlenstoffatom unter gleichzeitiger Drehung des dritten und fünften hinunter, so erhält man Abb. 2, welche das trigonale Modell in etwas anderer Orientierung, als in Abb. 3 und 4 darstellt. Bei diesen Gestaltsänderungen tritt vorübergehend Spannung im Ring auf.

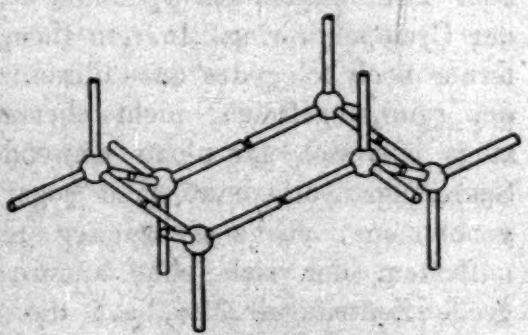


Abb. 4.

[1]) Sie besitzen nur noch eine zweizählige Symmetrieachse dort, wo in Abb. 1 die Ebenen E_1 und E_2 sich schneiden.

Bei den folgenden Betrachtungen soll, sofern nichts anderes ausdrücklich gesagt wird, angenommen werden, daß die im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome nur den von der Spannungstheorie geforderten Kräften unterliegen. In den Ringen, die aus fünf oder weniger Kohlenstoffatomen bestehen, ist, wie Sachse[1]) gezeigt hat, die Spannung dann am geringsten, wenn die Schwerpunkte der Ringkohlenstoffatome in einer Ebene liegen. Auch bei den Kohlenstoffringen mit mehr als fünf Ringatomen wurde bisher bei der Berechnung der Spannung fast immer die ebene Anordnung aller Ringatome vorausgesetzt und hieraus die Vermutung hergeleitet, daß die Spannung im Ring des Cyclohexans (Ablenkung 5°16′ im Sinne einer Auseinanderspreizung der Valenzen) etwas größer sei, als die im Cyclopentan, und daß mit wachsender Zahl der Ringglieder die Spannung noch weiter zunehme. Im Gegensatz hierzu wies Sachse[1]) nach, daß verschiedene, vollkommen spannungsfreie Formen des Cyclohexans denkbar sind, bei denen die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome nicht in einer Ebene liegen. Abb. 1 und 3 zeigen die beiden wichtigsten dieser Cyclohexanmodelle. Sachse nennt das letztere das symmetrische, das erstere hingegen das unsymmetrische, obwohl es in der hier dargestellten Form zwei ungleichwertige Symmetrieebenen E_1 und E_2 aufweist. Diese Form ist nämlich nur eine

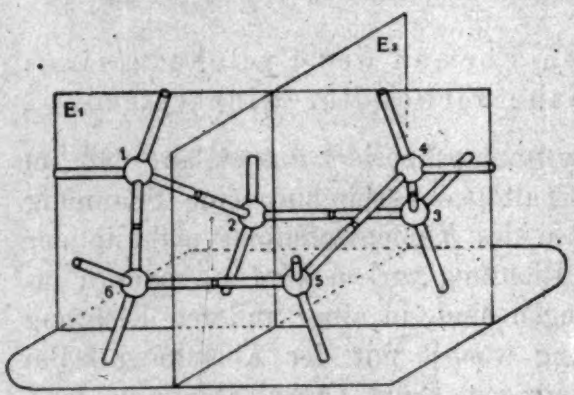


Abb. 1.

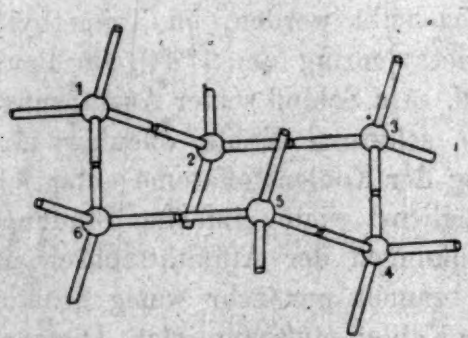


Abb. 2.

[1]) Ber. 23, 1363 (1890); Z. f. physik. Chem. 10, 203 (1892); 11, 185 (1893).

Übergangs- oder Zwischenform in einer stetigen Reihe ähnlicher, aber unsymmetrischer Formen[1]), die das Modell infolge gewisser Verdrehungen der Atommodelle gegeneinander der Reihe nach annehmen kann, ohne daß Spannung im Ring entsteht. Da hier nur die durch Abb. 1 dargestellte Form dieses Modells in Betracht kommt, empfiehlt sich eine Änderung der Sachseschen Bezeichnungen derart, daß man das eine Modell als das rhombisch-pyramidale, das andere als das trigonal-skalenoëdrische bezeichnet. Denn das Modell der Abb. 1 hat alle Symmetrieelemente der rhombisch-pyramidalen (oder rhombisch-hemimorphen) Klasse, das andere (Abb. 3) die der trigonal-skalenoëdrischen.

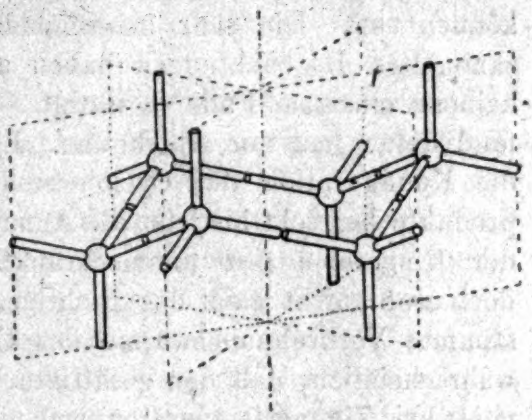


Abb. 3.

Sachse hat darauf hingewiesen, daß man das trigonale Modell (Abb. 3) in sein Spiegelbild (Abb. 4) verwandeln kann, indem man die nach unten gerichteten Atommodelle hinauf-, die nach oben gerichteten hinunterklappt (Version). Durch eine noch einfachere Formänderung kann das rhombische in das trigonale Modell (und umgekehrt) verwandelt werden: klappt man in Abb. 1 das vierte Kohlenstoffatom unter gleichzeitiger Drehung des dritten und fünften hinunter, so erhält man Abb. 2, welche das trigonale Modell in etwas anderer Orientierung, als in Abb. 3 und 4 darstellt. Bei diesen Gestaltsänderungen tritt vorübergehend Spannung im Ring auf.

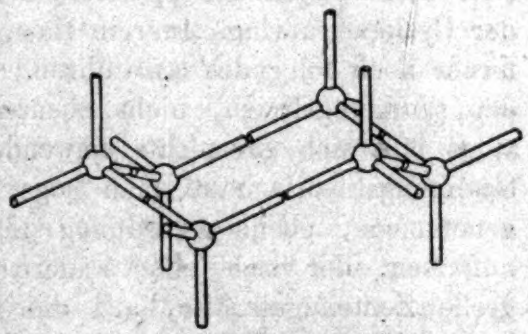


Abb. 4.

[1]) Sie besitzen nur noch eine zweizählige Symmetrieachse dort, wo in Abb. 1 die Ebenen E_1 und E_2 sich schneiden.

Sachse vertritt die Ansicht, daß die oben erwähnte „Version" nicht mehr von selbst, sondern nur unter der Einwirkung energisch umlagernder Agentien zustande kommen kann, wenn zu dieser vorübergehend auftretenden Ringspannung noch intramolekulare, anziehende oder abstoßende Kräfte zwischen den an den Ringatomen haftenden Atomen oder Atomgruppen (z. B. Wasserstoff und Carboxyl) hinzutreten. Hieraus ergeben sich z. B. die Forderungen, daß jedes Monosubstitutionsprodukt des Cyclohexans in mindestens zwei, die Hexahydroterephtalsäure in mindesten drei isomeren Formen müsse auftreten können usw. Die sehr zahlreichen, auf diesem Gebiete gesammelten Beobachtungen haben aber diese Forderungen in keinem einzigen Falle bestätigt. Die Sachsesche Theorie fand daher fast nur Ablehnung. In allen Betrachtungen über die Konfiguration des Cyclohexans und seiner Substitutionsprodukte herrscht bis jetzt die Annahme der ebenen Anordnung der Ringatome fast unumschränkt. Damit trifft man aber doch wohl nicht ganz das Richtige. Die von Stohmann bestimmte Verbrennungswärme des Cyclohexans macht es sehr wahrscheinlich, daß der gesättigte, sechsgliedrige Kohlenstoffring bei Zimmertemperatur sich in demselben, vollkommen oder fast vollkommen spannungslosen Zustande befindet, wie der Cyclopentanring. In rein theoretischer Hinsicht ist hierzu ferner noch folgendes anzuführen. Gegen Sachses Ableitung der spannungsfreien, nicht ebenen Formen des Cyclohexanrings läßt sich gar nichts einwenden. Vom Standpunkte der Spannungstheorie muß man sogar die bisher allgemein angenommene, ebene Anordnung als einen labilen Zustand auffassen, der sich ohne andere Kräfte, z. B. hinreichend große Zentrifugalkräfte, auf die Dauer gar nicht erhalten kann. Was an Sachses Ansichten heute unhaltbar ist, ist die oben erwähnte Annahme über die Größe der intramolekularen Kräfte. Sein Standpunkt kommt auf die Annahme der dauernd gehemmten Drehbarkeit einfach miteinander verbundener Kohlenstoffatome hinaus; nur kleine Oszillationen der Atome um die Ruhelage sind mit dieser Annahme verträglich. Sachse beruft sich betreffs dieses Punktes [1]) auf

[1]) Sachse, Z. f. physik. Chem. 11, 202 (1893) Fußnote.

van't Hoff[1]), der bei Äthanderivaten als Folge der gegenseitigen Anziehung oder Abstoßung der verschiedenen, mit den zwei Kohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Atomgruppen die Existenz einer (und zwar nur einer) labilen Gleichgewichtslage annimmt. An jener Stelle geht van't Hoff aber gar nicht auf die für unsere Betrachtungen wichtige Tatsache ein, daß das Verharren des Moleküls in dieser Gleichgewichtslage sicher durch die Kollisionen mit anderen Molekülen gestört wird. Die Größe der resultierenden Oszillationen wächst sicher mit steigender Temperatur (vgl. z. B. die Tautomerie des Acetessigesters, die Racemisation optisch aktiver Substanzen bei höherer Temperatur usw.).

Das von Bruni angeführte Argument für die gehemmte Drehbarkeit[2]) in Flüssigkeiten ist in der vorliegenden Frage meines Erachtens nicht voll beweiskräftig. Die Tatsachs, daß z. B. der Dimethylester der Bernsteinsäure mit demjenigen der Fumarsäure, aber nicht mit dem der Maleïnsäure isomorph krystallisiert, beweist die „fumaroïde" Molekülform wohl für den krystallisierten Bernsteinsäuredimethylester. Aber in den Lösungen und in der Schmelze des letzteren können (auch bei der Krystallisationstemperatur und in Berührung mit der festen Phase) neben der „fumaroiden" Molekülform doch wohl auch alle möglichen anderen Formen vorkommen, vielleicht sogar in verhältnismäßig großer Menge. Die Drehbarkeit der zwei Äthankohlenstoffatome ist bei krystallisierten, festen Substanzen sicher ganz oder nahezu gehemmt; dagegen wird sie bei flüssigen[3]) und erst recht bei dampfförmigen Substanzen ganz frei oder nur schwach gehemmt sein. Wenigstens zeigt die Zahl der isomeren Cyclohexanderivate, daß zum mindesten diese Substanzen, sofern sie flüssig sind, sich bei Tem-

---

[1]) van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 3. Aufl., S. 15 (1908).

[2]) Bruni, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, VI, 12. Heft, S. 46 und 52.

[3]) Die krystallinischen Flüssigkeiten sind hiervon vielleicht auszunehmen. Ein allmählicher und stetiger Übergang von vollkommen freier bis zur praktisch vollkommen gehemmten Drehbarkeit kommt wahrscheinlich nur beim Erstarren von Flüssigkeiten zn festen, amorphen Substanzen vor.

peraturen, die etwa $-20°$[1]) übersteigen, offenbar im Gebiete der nur schwach oder gar nicht gehemmten Drehbarkeit befinden. Ein Umstand, der die Wandlungsfähigkeit der Molekülform der Cyclohexanderivate gewiß sehr wesentlich begünstigt, scheint bisher noch gar nicht beachtet worden zu sein. Der Widerstand, der bei einer „Version" oder einer der anderen, denkbaren Formänderungen für einen sehr kurzen Moment auftritt und überwunden werden muß, ist nämlich ganz außerordentlich gering; er ist höchstens so groß, in vielen Fällen sogar sicher kleiner, als die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die in der ebenen Anordnung herrschende Ringspannung herzustellen.

Das Ergebnis dieser Betrachtung besteht also darin, daß alle bei den Cyclohexanderivaten gemachten Beobachtungen über die Zahl der Isomeren vollkommen zwanglos und zufriedenstellend durch die Sachseschen Modelle erklärt werden, wenn man ihnen das hier aus der Spannungstheorie und der Annahme freier oder nur schwach gehemmter Drehbarkeit abgeleitete Maß von Beweglichkeit zuschreibt. Denn dann genügen offenbar schon bei Zimmertemperatur die Zusammenstöße der Moleküle, um dem Cyclohexanring in beliebiger Reihenfolge alle möglichen spannungsfreien Formen zu geben.

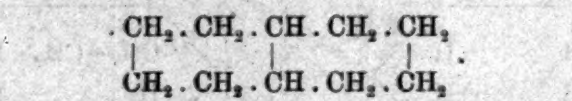
Selbstverständlich darf man sich bei Konfigurationsbetrachtungen und ähnlichen Überlegungen zur Erleichterung der Denkarbeit den Cyclohexanring in die ebene Form gebracht denken, da letztere als eine zwischen den verschiedenen spannungsfreien Formen stehende Übergangsform betrachtet werden kann und den Vorzug des einfachen und besonders übersichtlichen Baues hat.

An die Frage nach der spannungsfreien Form des Cyclohexanrings knüpft sich die Frage nach spannungsfreien Ringsystemen, in denen mehrere Kohlenstoffatome mehreren Ringen gleichzeitig angehören. Diese bisher anscheinend noch nicht untersuchte Frage soll hier zunächst auf möglichst einfach gebaute Kombinationen beschränkt werden, bei denen o-, m- oder p-ständige Kohlenstoffatome des Cyclohexanrings durch

[1]) Wahrscheinlich auch noch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.

möglichst kurze, gesättigte Kohlenstoffatomketten verbunden sind. Wie der Versuch am Modell zeigt, kann man eine ziemlich große Anzahl solcher Atomkombinationen in spannungsloser Form konstruieren. Sie sind ohne Ausnahme räumliche Gebilde; die Schwerpunkte ihrer Kohlenstoffatome liegen nicht in einer Ebene, eine Vorstellung, an die man sich beim Campher und vielen anderen ähnlichen Substanzen ja längst gewöhnt hat. Der Beweis ihrer Spannungslosigkeit ist sehr einfach. Es genügt, die Kekuléschen Atommodelle durch van't Hoffsche Tetraëder zu ersetzen und die Lage der von Sachse[1]) angegebenen Hilfsebenen und „virtuellen Oktaëder" aufzusuchen.

Abb. 5 und 6 zeigen Modelle spannungsloser Formen des cis- und des trans-Dekahydronaphtalins,



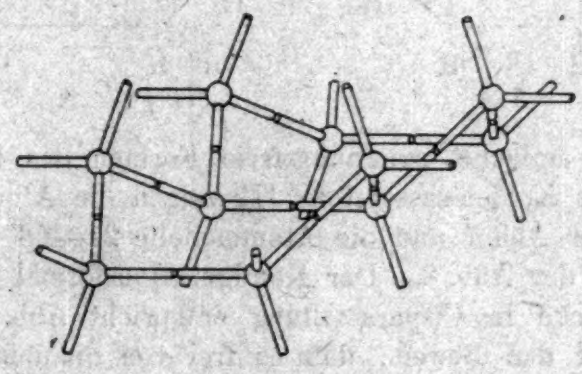


Abb. 5.

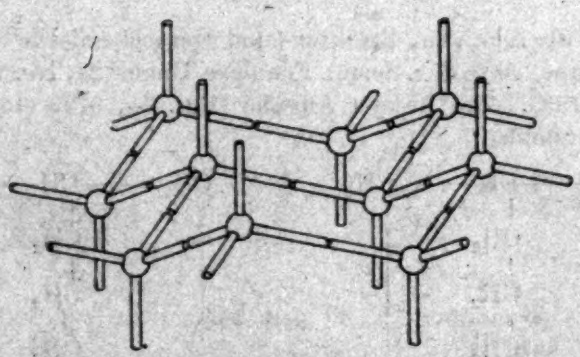
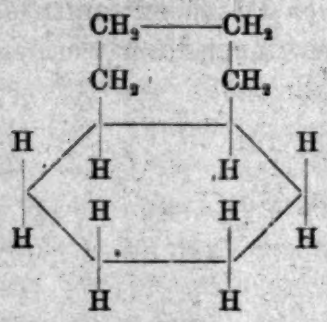


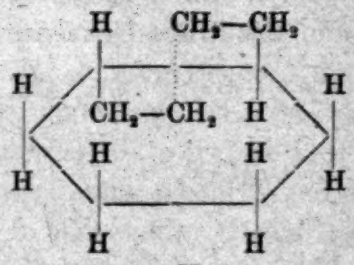
Abb. 6.

[1]) H. Sachse, Ber. 23, 1365—1366 (1890).

Die Modelle der Wasserstoffatome sind in den Abbildungen weggelassen. Es sind noch andere spannungsfreie Formen dieses Moleküls denkbar; es ist aber wohl überflüssig, näher hierauf einzugehen. Zur Entscheidung der Frage, ob ein Modell der cis- oder der trans-Reihe angehört, denke man sich den einen sechsgliedrigen Ring in die ebene, schwach gespannte Form gebracht. Man erkennt hierdurch sofort, daß z. B. Abb. 5 die Cisform darstellt, der die Konfigurationsformel I zukommt, während Abb. 6 die Transform (Konfigurationsformel II) darstellt.



I

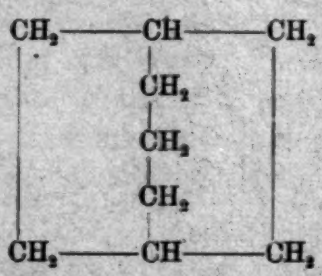


II

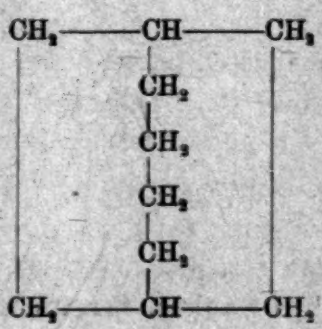
Recht einfache, spannungsfreie Formen des Kohlenstoffskeletts des Kohlenwasserstoffs III zeigen die Atommodelle 1 bis 9 in der Abb. 7 und die Atommodelle 21—26 und 31, 32 und 36 in der Abb. 8. Der Konfigurationsformel IV mit der Äthylenbrücke in Cisparastellung entspricht Abb. 9. Dieses Modell und den Beweis, daß es frei von Spannung ist, hat zuerst Aschan[1]) angegeben.

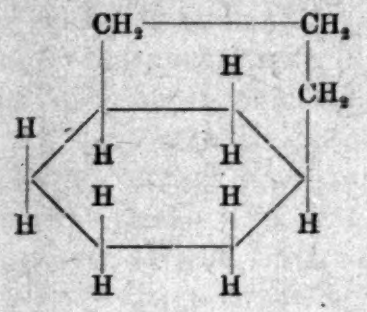
---

[1]) Ossian Aschan, Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe, Acta Soc. Scient. Fennicae Tomus 21, No. 5, S. 123—124; Helsingfors 1895. Zelinskys Angabe [Ber. 34, 3799 (1901)], daß die Kohlenwasserstoffe

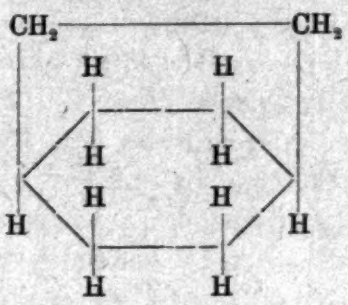


und





III



IV

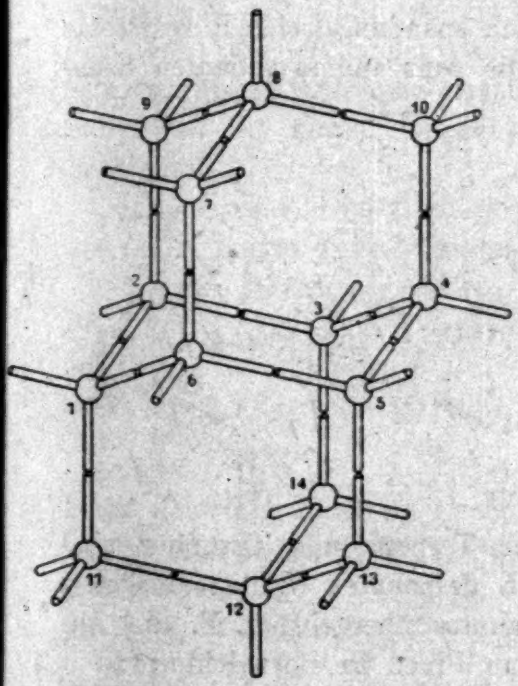


Abb. 7.

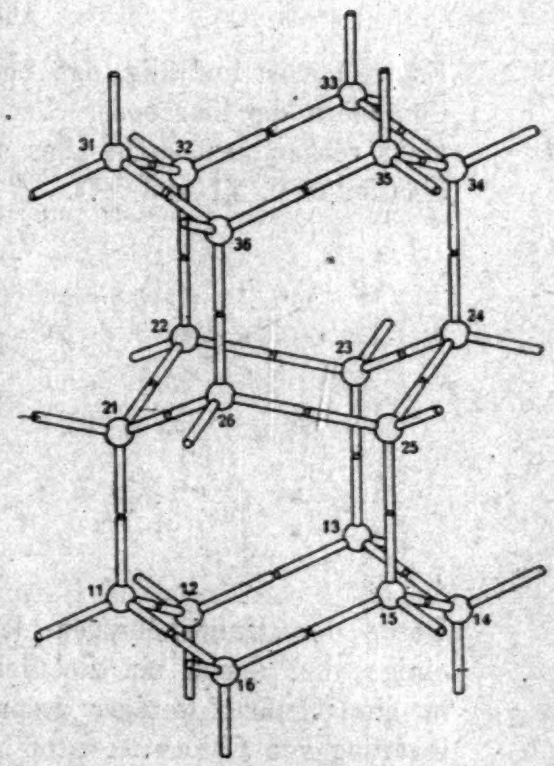


Abb. 8.

„vom theoretischen Standpunkte aus, in annähernd demselben Grade beständig sein müssen, wie dies für Cyclopentan und Cyclohexan beobachtet wird", beruht wahrscheinlich auf Versuchen mit dem ebenen Cyclohexanmodell. Spannungsfrei im Sinne der Baeyerschen Theorie sind diese Zelinskyschen Brückenringe nicht.

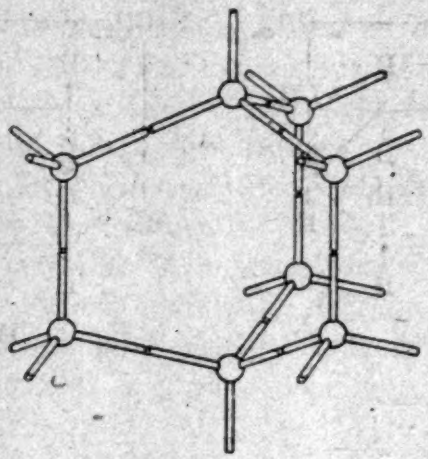
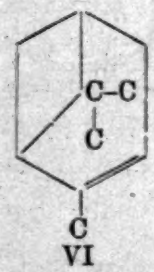


Abb. 9.

Es ist höchst auffällig, daß bei den natürlichen Terpenen und Camphern die hier besprochenen spannungsfreien Ringsysteme nicht vorkommen, wohl aber die ganz anders gebauten Kombinationen V, VI und VII.

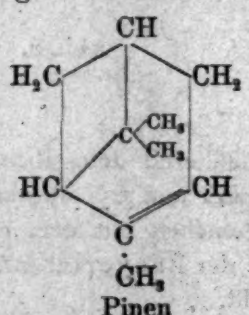
V



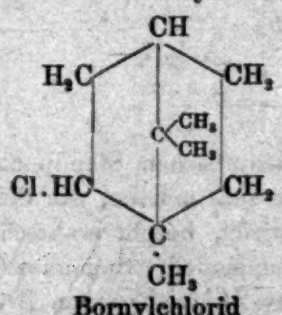
VI

VII

Unter den Umwandlungen der Terpene und Campher sind einige, bei denen ein ziemlich gespanntes Kohlenstoffskelett in ein offenbar weniger gespanntes übergeht, z. B. die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Pinen zu Bornylchlorid:



Pinen

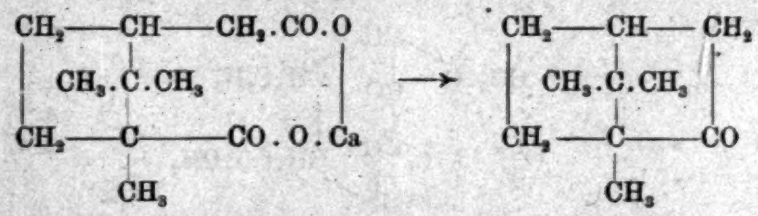


Bornylchlorid

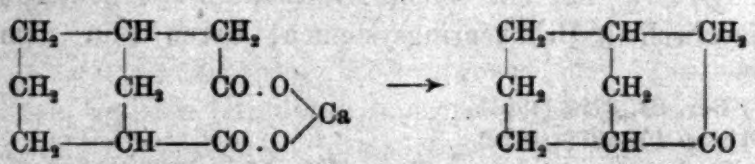
Aber eine Umwandlung in einen der oben erwähnten, vollkommen spannungsfreien Brückenring (Typus III oder IV) ist bisher noch nicht gefunden worden. Das ist bemerkenswert, da z. B. aus dem Kohlenstoffskelett VII des Camphers und des Bornylchlorids (s. o.) durch eine verhältnismäßig einfache Umlagerung sehr wohl eine spannungsfreie Atomkombination ähnlich der in Abb. 9 dargestellten entstehen könnte. Es ist hierbei jedoch zu beachten, daß diese Naturprodukte neben einer vereinzelten Methylgruppe die gem-Dimethylgruppe $>C<^{CH_3}_{CH_3}$ enthalten, die in stereochemischer Hinsicht einen bemerkenswerten, theoretisch aber noch völlig unerklärlichen Einfluß ausübt.[1])

Durch die Synthese ist das Gebiet der Substanzen mit spannungslosem oder spannungsarmem Kohlenstoffskelett (sofern man von den monocyclischen Substanzen absieht) erst in sehr geringem Umfange erschlossen. Die folgenden Zeilen enthalten eine kurze Übersicht über das auf diesem Gebiete Erreichte.

Das Kalksalz der Homocamphersäure liefert, wie J. Bredt und M. v. Rosenberg[2]) zeigten, bei der Destillation Campher:



Nach derselben Reaktion gewannen G. Komppa und T. Hirn[3]) aus dem Kalksalze der Hexahydrohomoisophtalsäure ein Bicyclooctanon:

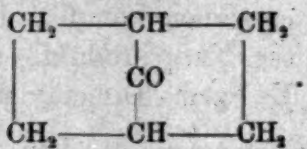


[1]) Vgl. die Anhydridbildung der Bernsteinsäure und der methylierten Bernsteinsäuren.

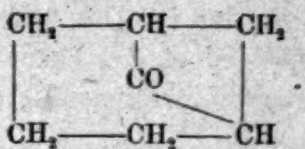
[2]) J. Bredt u. M. v. Rosenberg, Cöthener Chem.-Ztg. 19, 1755 (1895); Ann. Chem. 289, 1 (1896); vgl. hierzu auch Haller, Compt. rend. 109, 68, 112 (1889); 122, 446 (1896).

[3]) G. Komppa u. T. Hirn, Ber. 36, 3610 (1903).

N. Zelinsky[1]) erhielt bei der trockenen Detillation von trans-hexahydroterephtalsaurem Barium mit Calciumcarbonat in offenbar unbefriedigender Ausbeute das Bicycloheptanon VIII. Der in Aussicht gestellte Versuch mit der besser geeigneten cis-Hexahydroterephtalsäure scheint bisher noch nicht ausgeführt zu sein.



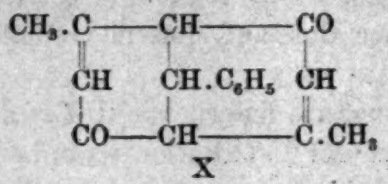
VIII



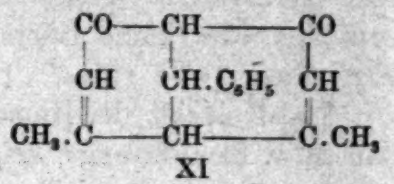
IX

Analog gewann O. Stark[2]) aus cis-hexahydroisophtalsaurem Calcium das bicyclische Keton IX.

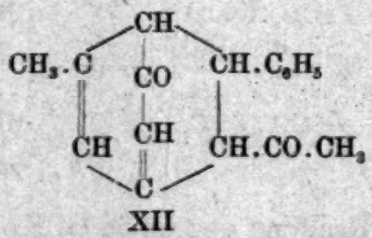
Für das von Knoevenagel aus Benzaldehyd und Acetylaceton dargestellte Dimethylphenyl-m-biscyclohexenon[3]) kommen folgende drei Strukturformeln in Betracht:



X



XI



XII

Gegen die Formel XII spricht ein stereochemisches Argument. Bredt[4]) hat mit seinen Mitarbeitern nachgewiesen, daß in bicyclischen Brückenringsystemen, deren Bau dem des

---

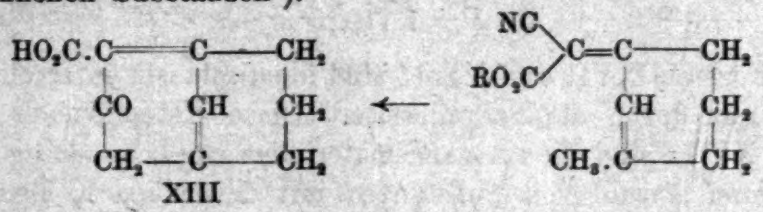
[1]) Ber. **34**, 3798 (1901).

[2]) Ber. **45**, 2369 (1912).

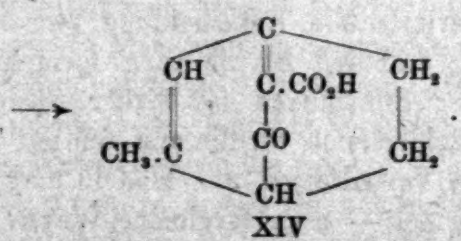
[3]) Knoevenagel, Ann. Chem. **281**, 39 und 87 (1894); Ber. **36**, 2136 (1903).

[4]) J. Bredt, J. Houben u. P. Levy, Ber. **35**, 1286 (1902); J. Bredt, Ann. Chem. **395**, 26 (1913); J. Bredt u. W. Holz, dies. Journ. [2] **95**, 134 und 144 (1917); vgl. ferner Wagner, Ref. Chem.-Ztg. **1903**, S. 721; S. Moycho u. F. Zienkowski, Ann. Chem. **340**, 26, 50 (1905); P. Rabe, Ann. Chem. **360**, 270 (1908).

Camphers gleicht oder ähnelt, eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, von denen eines an einer Verzweigungsstelle des Brückenringsystems steht, aus räumlichen Gründen unmöglich ist. Das aus Kekuléschen Atommodellen zusammengesetzte Molekülmodell zeigt sehr anschaulich die ganz unwahrscheinlich große Spannung, die im Molekül herrschen müßte, wenn es auf irgend einem Wege möglich wäre, eine Substanz mit der oben erwähnten Doppelbindung darzustellen. Über den Gültigkeitsbereich der Bredtschen Beobachtung weiß man noch nicht viel. Immerhin wird man bicyclische Formeln, bei denen eine Doppelbindung von einem am „Brückenkopf" stehenden Kohlenstoffatome ausgeht, mit einem gewissen Mißtrauen betrachten müssen, wenn das Modell des betreffenden Moleküls die von Bredt erörterte sterische Hinderung aufweist. Das ist nun in der Tat bei der Formel XII des „Dimethylphenyl-m-biscyclohexenons" der Fall. Das gleiche gilt von den allerdings noch etwas unsicheren Formeln XIII oder XIV einiger aus Cyanessigester und cyclischen, ungesättigten Ketonen gewonnenen Substanzen[1]):



XIII



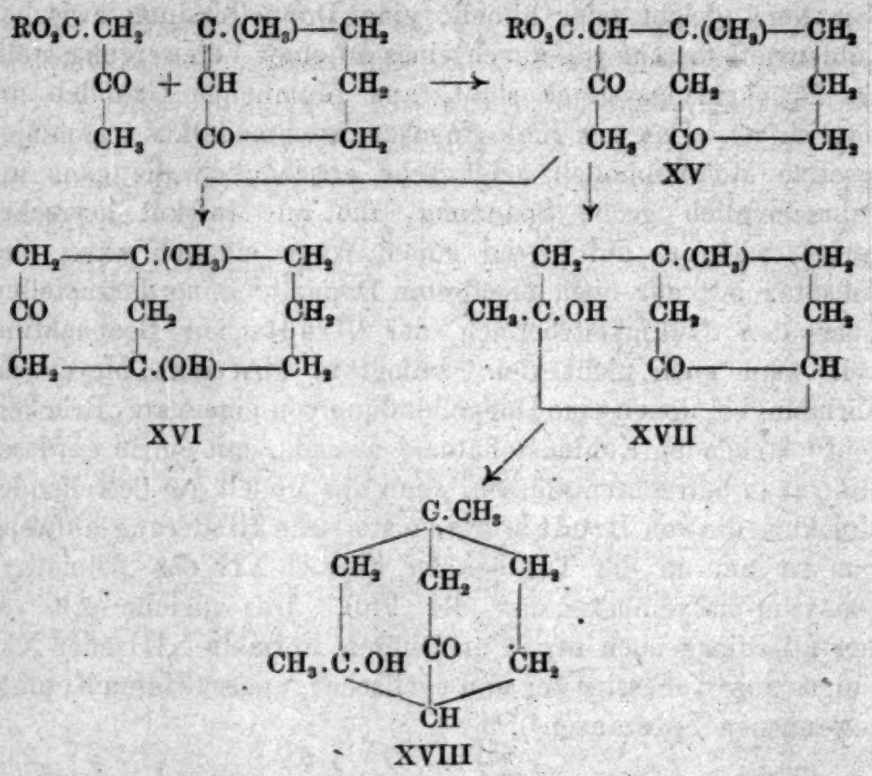
XIV

Rabe[2]) kondensierte Acetessigester mit ungesättigten cyclischen Ketonen (Methylcyclohexenon, Carvon) und kam zu Substanzen, die entweder Bicyclooctan- (XVII oder XVIII) oder Bicyclononanderivate (XVI) sind:

---

[1]) Knoevenagel, Ber. 37, 4470 (1904).

[2]) P. Rabe, Ber. 36, 225 (1903); P. Rabe u. K. Weinlinger, Ber. 37, 1667 (1904); P. Rabe, Ber. 37, 1671 (1904); Ann. Chem. 360, 265 (1908).



XV

XVI

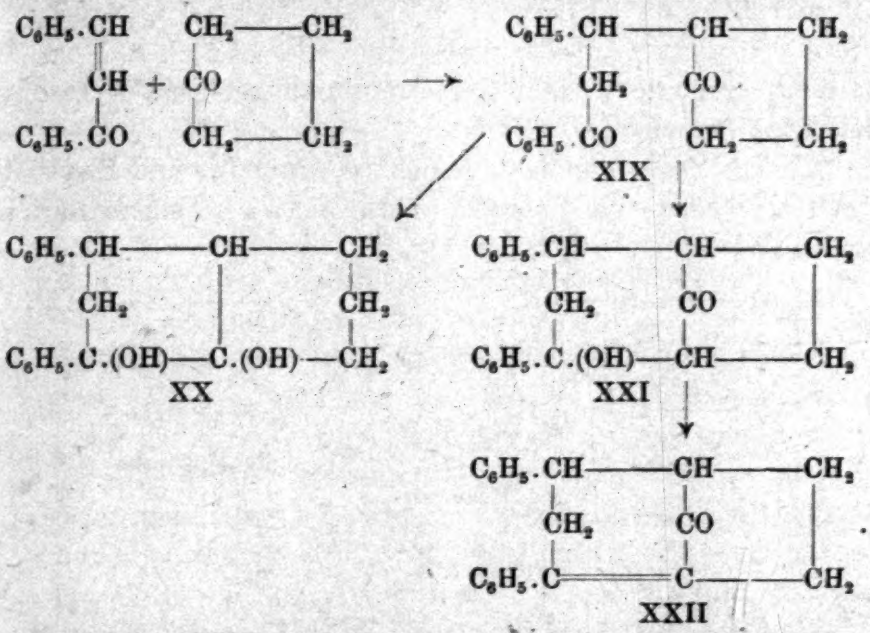
XVII

XVIII

Die Formeln XVII und XVIII sind identisch, sie unterscheiden sich nur durch die Schreibweise. Diese Ketonalkohole XVI oder XVIII sind die Ausgangsmaterialien zur Darstellung einer größeren Anzahl von Substanzen mit demselben Kohlenstoffskelett. Eine experimentelle Entscheidung zwischen den Bicyclononan- (XVI) und den Bicyclooctanformeln (XVII oder XVIII) aller dieser Substanzen ist bisher noch nicht mitgeteilt. Rabe entschied sich für die ersteren mit den Worten: „Studiert man die Verhältnisse am Modell und benutzt die plane Cyclohexanformel — man vergleiche Werner, Lehrbuch der Stereochemie S. 357—359 (1904) —, so sieht man, daß die Bildung eines Bicyclononans unter einer geringeren Verzerrung als die Bildung eines Bicyclooctans erfolgt. Ich glaube daher, obige Bicyclononanformel vorziehen zu müssen.“ Hiergegen sei nochmals darauf hingewiesen, daß die oben mitgeteilten Betrachtungen über die ebene und die Raum-Sechseckform des Cyclohexans und über die spannungslosen Formen der Kohlenwasserstoffe III und IV die Formeln XVI und XVIII von vornherein vollkommen gleichberechtigt erscheinen

lassen. Die von Rabe bevorzugten Bicyclononanformeln bedürfen also in dieser Hinsicht noch des experimentellen Beweises.

Stobbe und seine Mitarbeiter[1]) kondensierten acyclische, ungesättigte Ketone vom Typus des Benzalacetophenons, $C_6H_5.CH{:}CH.CO.C_6H_5$, mit cyclischen Ketonen (Cyclopentanon, Cyclohexanon, Menthon) nach folgendem Reaktionsschema:

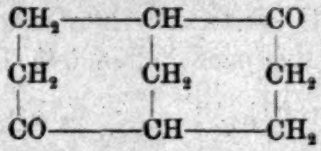


Bei den Pinakonen XX ist Stereoisomerie beobachtet, auf deren Diskussion hier jedoch verzichtet werden kann. Ein bicyclischer Ketonalkohol entsprechend Formel XXI konnte bisher nur in der vom Benzalacetophenon und Menthon ausgehenden Versuchsreihe isoliert werden; ein ungesättigtes Keton analog XXII wurde in dieser Versuchsreihe jedoch nicht beobachtet. Umgekehrt konnte der aus Benzalacetophenon und Cyclopentanon ableitbare Ketonalkohol XXI nicht aufgefunden werden, wohl aber das aus dem Diketon XIX leicht entstehende ungesättigte Keton XXII. Die Lage der Doppelbindung in dieser Formel ist wohl mit Rücksicht auf die oben besprochenen, von Bredt erkannten sterischen Gesetzmäßigkeiten als unsicher zu betrachten. Die übrigen von Stobbe beschriebenen

[1]) H. Stobbe, dies. Journ. [2] 86, 209 ff. (1912); H. Stobbe u. Rosenburg, ebenda S. 226; H. Stobbe u. R. Georgi, ebenda S. 232.

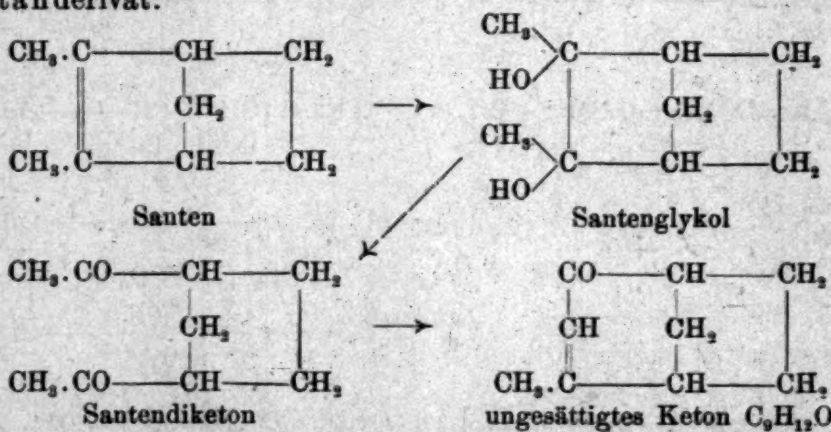
Versuchsreihen führten zu keinen Substanzen vom Typus XXI oder XXII.

Aus sehr einfach gebauten Ausgangsmaterialien (Formaldehyd und Malonsäureester) gewannen Meerwein und Schürmann[1]) das Bicyclononandion



und eine größere Anzahl von Carbomethoxyl- und Pyrazolonderivaten desselben.

In der Reihe des Santens fanden Semmler und Bartelt[2]) einen Übergang von einem Bicycloheptan- zu einem Bicyclooctanderivat:



Santen — Santenglykol

Santendiketon — ungesättigtes Keton $C_9H_{12}O$

Aus diesem noch etwas spärlichen Materiale[3]) kann man noch keine weitgehenden Schlüsse ziehen. Neben Substanzen mit spannungslosem Kohlenstoffskelett finden sich hier auch solche, in deren Molekülen, ähnlich wie in dem des Camphers, auf Grund der Baeyerschen Theorie eine mäßige Spannung anzunehmen ist. Ein weiterer Ausbau dieses Gebietes ist recht erwünscht. Besonderes Interesse dürfte vielleicht die Synthese solcher Substanzen erwecken, deren Moleküle bei spannungsfreiem und möglichst einfachem Bau möglichst starr sind. Starr-

[1]) Meerwein u. Schürmann, Ann. Chem. 398, 196 (1913).

[2]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Ber. 41, 866 (1908).

[3]) Anm. bei der Korrektur: Inzwischen ist noch die Totalsynthese des Norcamphans von S. V. Hintikka und G. Komppa hinzugekommen, Ann. Acad. Scient. Fenn. [A] 10, Nr. 22, S. 1—12, 1918 (Dez. 1917); Chem. Centr. 1918, II, S. 369.

heit soll hier die durch den Bau des Moleküls möglichst weit getriebene Einschränkung der oben beim Cyclohexan besprochenen Änderungen der Molekülform bedeuten. Die einfachsten Kohlenstoffskelette solcher Moleküle sind durch Abb. 9, ferner durch den Komplex der Atommodelle Nr. 1—10 in Abb. 7 und durch die zwölf Atommodelle zweier benachbarter Ringe der Abb. 8 (z. B. durch die Atommodelle 11 bis 16 und 21 bis 26) dargestellt.[1]) Die Frage liegt nahe, ob und in welchen Eigenschaften sich Stoffe, besonders Kohlenwasserstoffe, mit solchen Kohlenstoffskeletten von Isomeren oder ähnlichen Substanzen mit weniger starrem Bau unterscheiden. Es ist bekannt, daß z. B. der Campher infolge seines starren Baues nur in zwei und nicht in vier optisch aktiven Formen vorkommt, obwohl er zwei asymmetrische Kohlenstoffatome hat[2]); die beiden noch unbekannten Stereoisomeren enthalten ein sehr gespanntes Kohlenstoffskelett, sind also, wenn überhaupt darstellbar, sicher sehr unstabil. Beachtenswert wird der Abstand des Schmelzpunktes vom Siedepunkt sein. Bei manchen Substanzen der Camphergruppe, besonders bei den nicht allzu unsymmetrisch gebauten ist der Dampfdruck beim Schmelzpunkt nur wenig kleiner als der Atmosphärendruck, mit anderen Worten: der Schmelzpunkt liegt nur wenige Grade unter dem Siedepunkt bei Atmosphärendruck. Beim Camphan ist diese Temperaturdifferenz ganz außerordentlich gering: $\Delta = 159—153^0 = 6^0$, beim Borneol beträgt sie 9^0, beim d-Campher 29^0, beim Epicampher[3]) $29—31^0$, beim Bornylen 33^0, beim β-Pericyclocamphan[4]) 34^0, beim

[1]) Formänderungen der Moleküle werden zwar auch bei diesen Substanzen nicht unmöglich sein, sie werden sich aber wohl in viel engeren Grenzen halten, als bei monocyclischen Cyclohexan- oder gar acyclischen Paraffinderivaten. Die Dekahydronaphtalinmoleküle (Abb. 5 und 6) sind weniger starr.

[2]) O. Aschan, Structur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe, S. 122ff. Helsingfors 1895; derselbe, Ann. Chem. **316**, 196 (1901); Zd. H. Skraup, Ber. **35**, 3981 (1902); P. Jacobson, Ber. **35**, 3984 (1902); eine historische Darstellung der Entwicklung dieses Problems mit Hinweis auf die Diskussionen auf den Naturforscherversammlungen in Aachen (1900) und Karlsbad (1902) gab J. Bredt in der Wüllner-Festschrift (1905), Leipzig, B. G. Teubner.

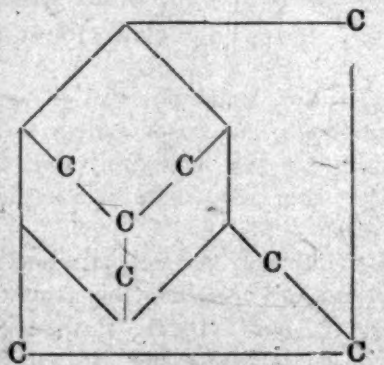
[3]) J. Bredt u. W. H. Perkin jun., dies. Journ. [2] **89**, 210 und 216 (1914).

[4]) J. Bredt u. W. Holz, dies. Journ. [2] **95**, 151 (1917).

β-Pericyclocamphanon[1]) 39°; doch gibt es, wie ich einer von Herrn Geheimrat Bredt freundlichst zusammengestellten Übersicht entnehme, viele Substanzen aus der Camphergruppe mit starr gebautem Molekül, bei denen Δ viel größer ist. Das mag zum Teil an der geringeren Symmetrie der betreffenden Moleküle liegen, zum Teil wohl aber auch an anderen Umständen, die man noch nicht angeben kann. Jedenfalls verdient diese Erscheinung weiter verfolgt zu werden. In diesem Zusammenhange sei ferner auf die bei Substanzen mit starrem Molekülbau gewiß beachtenswerte Krystallisationsgeschwindigkeit und die Abhängigkeit dieser Eigenschaften vom Symmetriegrade des Moleküls sowie auf die Schmelzwärme und die spezifische Wärme hingewiesen. Es wäre auch mit Freuden zu begrüßen, wenn bei Substanzen mit Brückenringen oder bei komplizierteren mit starrem Molekülbau außer den gewöhnlich bestimmten physikalischen Konstanten künftig immer auch die Verbrennungswärme zwecks Prüfung und weiteren Ausbaus der Spannungstheorie bestimmt würde.

2. Die Struktur des Diamanten.

Die Aneinanderlagerung von Kohlenstoffatommodellen zu spannungsfreien Gebilden nach Art der bisher besprochenen kann beliebig fortgesetzt werden. Abb. 7 zeigt ein Modell, dem die Konstitutionsformel XXIII entspricht.



XXIII

Zum Aufbau größerer Systeme eignen sich die von Sachse beschriebenen, aus van't Hoffschen Tetraëdern zusammen-

[1]) J. Bredt u. W. Holz, dies. Journ. [2] 95, 148 (1917).

gesetzten, trigonalen Modelle[1]) des Cyclohexanrings sehr gut. Man erkennt am Modell ohne weiteres, daß in einer Ebene beliebig viele solcher Modelle durch Nebeneinanderstellung ohne Spannung miteinander verknüpft werden können, wie es der Grundriß (Abb. 10) für vier Ringmodelle zeigt.

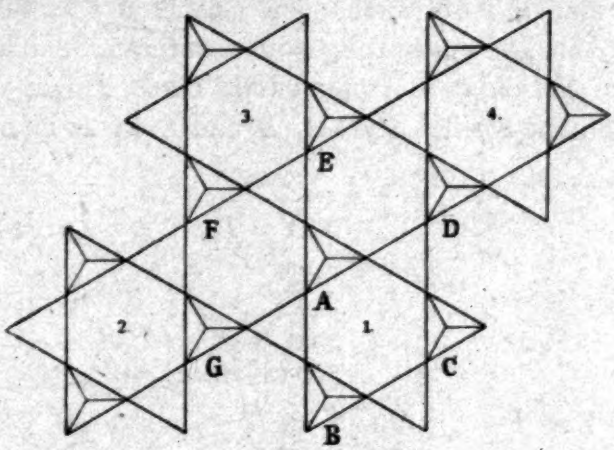


Abb. 10.

Diese Art der Aneinanderlagerung sechsgliedriger Kohlenstoffatomringe kennt man in der Chemie der aromatischen Verbindungen ja schon längst. Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren sind die Anfangsglieder dieser Reihe. Die Mannigfaltigkeit dieser aromatischen Reihe ist zweidimensional, während bei den aus Cyclohexanringen zusammengebauten Modellen eine dreidimensionale Mannigfaltigkeit möglich ist. Man kann nämlich auf eine hinreichend ausgedehnte Schicht von Cyclohexanringmodellen von der durch Abb. 10 dargestellten Art eine zweite, genau gleiche ohne Spannung aufbauen, auf die zweite eine dritte und so fort.[2]) Eine solche Aufeinanderschichtung ist bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen unmöglich, weil die zum Zusammenhalt der Schichten notwendigen, senkrecht zur Schichtebene stehenden Valenzen den aromatischen Kohlenwasserstoffen fehlen.

Die Cyclohexanringschichten kann man in zwei verschiedenen Arten spannungsfrei aufeinanderbauen. Bei der einen

[1]) Ber. 23, 1365 (1890).

[2]) Beim Aufbau solcher Modelle legt man zwischen zwei Schichten eine Glasplatte oder ein durchsichtiges Gelatine- oder Celluloidblatt.

Art — sie möge die gerade Bauart heißen — stehen die Schwerpunkte der sechs Atommodelle eines jeden Cyclohexanrings genau über den Schwerpunkten der sechs Atommodelle eines Ringes der nächst tiefer liegenden Schicht; hier liegt also auch Ringmittelpunkt über Ringmittelpunkt. Dieser Fall tritt ein, wenn man auf die nach oben gerichteten Atommodelle *A*, *B* und *C* (Abb. 10) eines Ringes der unteren Schicht die drei nach unten gerichteten Atommodelle eines Ringes der nächst höheren Schicht stellt. Statt *A*, *B* und *C* kann man natürlich

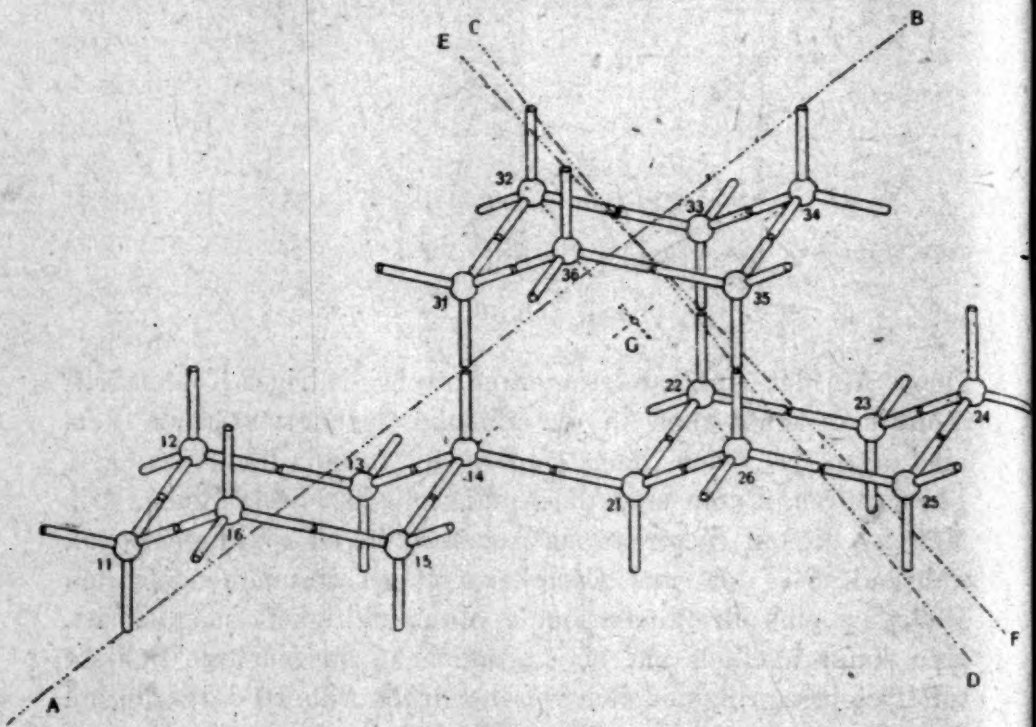


Abb. 11.

ebensogut die drei Atommodelle *A*, *D* und *E* oder *A*, *F* und *G* wählen. Stellt man aber auf die drei nach oben gerichteten Atommodelle *A*, *C* und *D* (oder *A*, *E* und *F* oder *A*, *G* und *B*) der unteren Schicht die drei nach unten gerichteten Atommodelle eines Ringes der nächst höheren Schicht, so erhält man eine ganz andere Bauart, die schiefe; denn hier steht sowohl unmittelbar über als auch unter dem Mittelpunkte eines jeden Cyclohexanrings der Schwerpunkt eines Kohlenstoffatommodells, aber kein Ringmittelpunkt. Bei schiefer Bauart stehen

die Ringmittelpunkte der 4. Schicht senkrecht über denen der 1., die der 5. über denen der 2. usw. Abb. 8 zeigt die gerade Bauart, Abb. 11 die schiefe. Bei der letzteren steht der Schwerpunkt des Atommodells 21 senkrecht unter dem Mittelpunkt des Ringes 31, 32, 33, 34, 35 und 36, und der Schwerpunkt des Atommodells 34 senkrecht über dem Mittelpunkt des

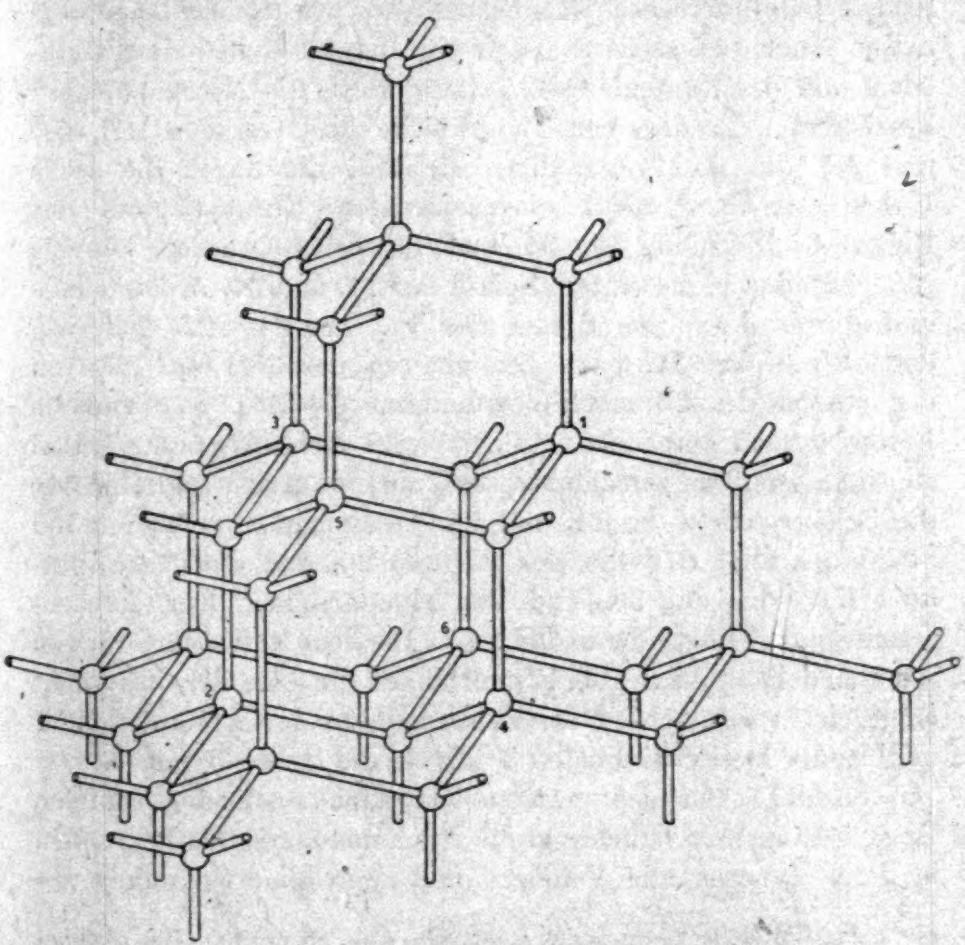


Abb. 12.

Ringes 21, 22, 23, 24, 25 und 26. Abb. 7 stellt einen kleinen Atommodellkomplex von schiefer Bauart dar; Abb. 12 einen größeren, tetraëderförmigen derselben Art; Abb. 9 zeigt die gerade Bauart. Bei schiefer Bauart steht jedes Atommodell invers[1]) zu jedem der vier nächstbenachbarten Atommodelle;

[1]) Zwei Kekulésche Atommodelle stehen invers zueinander, wenn ihre Projektion auf eine Ebene, die senkrecht auf der Verbindungslinie

bei gerader Bauart steht es invers nur zu den drei Nachbarn, die der gleichen Cyclohexanringschicht angehören, aber spiegelbildlich zu dem vierten, der anderen Schicht angehörenden.

Zur Erläuterung der Abb. 11 sei noch folgendes bemerkt. Sachse hat gezeigt[1]), daß in seinem trigonalen Cyclohexanmodell jedes der sechs Kohlenstofftetraëder (Kantenlänge = k) auf je einer von sechs paarweis parallelen Flächen eines Oktaëders von der Kantenlänge $2k$ sitzt (künftig als „Kernoktaëder" bezeichnet). In der Abb. 11 sind die drei Geraden AB, CD und EF die drei vierzähligen Achsen, die durch die sechs Ecken des hier nicht eingezeichneten Kernoktaëders des Ringes 31, 32, 33, 34, 35 und 36 gelegt werden können. AB geht durch die untere Spitze des 11. und 31. Atommodells und durch die obere Spitze des 14. und 34., CD geht von der oberen des 32. nach der unteren des 35., und EF von der oberen des 36. nach der unteren des 33. Für manche Betrachtungen empfiehlt es sich, dieses Achsensystem parallel zu sich soweit zu verschieben, daß die eine Achse (parallel AB) die Schwerpunkte des 14. und 34. Atommodells verbindet, die zweite (parallel CD) die des 32. und 26. und die dritte (parallel EF) die des 36. und 22. Atommodells. Der Achsenschnittpunkt liegt dann bei G. In dem tetraëderförmigen Atommodellkomplex (Abb. 12) verbindet die eine der drei (nicht eingezeichneten) Achsen die Schwerpunkte der Atommodelle 1 und 2, die zweite verbindet 3 mit 4, die dritte 5 mit 6.

Sowohl nach der geraden als auch nach der schiefen Bauart kann man beliebig große Atommodellsysteme herstellen, in deren Inneren alle Valenzen und zwar ohne Spannung ab-

---

der beiden Modellschwerpunkte steht, die Abb. 13 ergibt. Bei gleicher Projektion zweier spiegelbildlich zueinander stehender Modelle erhält man die Abb. 14.

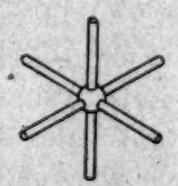


Abb. 13.

Abb. 14.

[1]) Ber. 23, 1366 (1890).

gesättigt sind; nur an der Oberfläche des Systems ragen Valenzen unabgesättigt in den Raum hinaus. Diese Tatsache und die in den ersten Zeilen zitierte Baeyersche Bemerkung über die schwarze Kohle legte die Frage nahe, ob etwa diese beiden Systeme von Kohlenstoffatommodellen die krystallographischen Raumgitter des Diamanten und des Graphits seien. Diese Betrachtungen, die bis zu diesem Punkte bereits vor 20—21 Jahren gediehen waren, fanden vor kurzem in einem Punkte eine höchst willkommene Bestätigung von einer Seite her, von der man sie kaum hatte erwarten können. Im Jahre 1913 leiteten nämlich W. H. und W. L. Bragg[1]) aus den Interferenzerscheinungen, die v. Laue bei der Durchstrahlung von Krystallen mittels „weißem" Röntgenlicht (Bremsstrahlung) beobachtete, und aus der von Bragg, Moseley und Darwin untersuchten reflexionsähnlichen Interferenz von monochromatischem Röntgenlicht in Krystallen die Anordnung der Kohlenstoffatome im Diamant ab. Sie zeigten, daß das Diamantraumgitter aus zwei gleichgroßen, kubischen, flächenzentrierten Raumgittern zusammengesetzt ist, die in der Richtung einer Würfeldiagonale um ein Viertel der Länge der Diagonale des Elementarwürfels gegeneinander verschoben sind.

Hier sei zunächst eine kurze Beschreibung des soeben definierten Braggschen Diamantraumgitters eingeschoben. Jedes einzelne der beiden soeben erwähnten Raumgitter, die künftig als die beiden Komponenten des Diamantraumgitters bezeichnet werden sollen, ist aus gleichgroßen, würfelförmigen Maschen (Elementarwürfeln) zusammengesetzt. Jede Ecke und jeder Flächenmittelpunkt des Elementarwürfels ist mit dem

[1]) W. Friedrich, P. Knipping u. M. Laue, Münchener Sitzungsber. 1912, S. 303; Ann. d. Phys. [4] 41, 971 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 1267; M. Laue, Münchener Sitzungsber. 1912, S. 363; Ann. d. Phys. 41, 989 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 1268; W. L. Bragg, Proc. Cambridge Philos. Soc. 17, 43 (1913); Chem. Centr. 1913, I, S. 1323; W. H. Bragg, Physik. Zeitschr. 14, 472 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 214; Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 89, 246 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 1843; W. H. u. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 88, 428 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 2082; Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 89, 277 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 1844; H. G. Moseley u. C. G. Darwin, Phil. Mag. [6] 26, 210 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 927. Vgl. auch M. v. Laue, Jahrb. der Radioaktivität u. Elektronik XI. Bd., 3. Heft, S. 308 (1914).

Schwerpunkt eines Kohlenstoffatoms besetzt (Abb. 15). Für viele Betrachtungen ist es erwünscht, das Diamantraumgitter nicht als aus diesen zwei Komponenten zusammengesetzt, sondern als ein einheitliches Raumgitter aufzufassen. Der

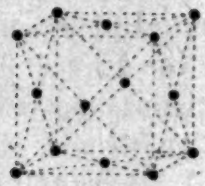


Abb. 15.

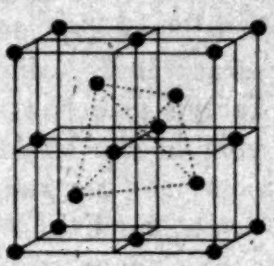


Abb. 16.

Elementarwürfel dieses Gitters umfaßt 18 Atomschwerpunkte: in den 8 Ecken und in den 6 Flächenmittelpunkten steht je einer, im Innern des Würfels 4; vgl. Abb. 16. Zwecks besserer Kennzeichnung der Lage der Atomschwerpunkte ist der Elementarwürfel in dieser Abbildung in acht kleinere Würfel zerlegt dargestellt. Zu demselben Zweck sind die vier im Innern des Elementarwürfels liegenden Atomschwerpunkte durch punktierte Linien (Tetraëderkanten) miteinander verbunden. Jeder dieser vier Punkte liegt in der Mitte eines der kleinen Würfel.

Am Eckpunkte jedes Elementarwürfels stoßen insgesamt acht Elementarwürfel zusammen. Ein Kohlenstoffatom, dessen Schwerpunkt in einem solchen Eckpunkte liegt, gehört also jedem dieser acht Würfel nur mit je einem Achtel[1]) seiner Masse an. Analog entfällt von jedem Atom, dessen Schwerpunkt auf der Flächenmitte eines Elementarwürfels liegt, je eine Hälfte auf jeden der beiden Elementarwürfel, die sich an der betreffenden Würfelfläche berühren. Dem Elementarwürfel des Diamanten (Abb. 16) gehören demnach 8 Atome mit je einem Achtel, 6 Atome mit je einer Hälfte und die vier Atome im Innern des Würfels ganz an. Dies alles ergibt zusammen

---

[1]) Diese acht Achtel sind z. B. bei tetraëdrischer Form des Atoms ungleich groß.

$$\frac{8}{8} + \frac{6}{2} + 4 = 8 \text{ „ganze“ Atome.}^{1})$$

Nun kann man den Elementarwürfel ohne Änderung seiner Größe gegen das ruhend gedachte System der Atomschwerpunkte parallel zu sich (in der Richtung einer räumlichen Würfeldiagonale um ein Achtel der Länge derselben) verschieben, so daß nun acht Atomschwerpunkte im Innern des Elementarwürfels liegen, aber kein einziger auf der Oberfläche derselben. Die Beschreibung einer solchen Gruppe von acht Kohlenstoffatommodellen findet sich auf S. 341.

Diese Betrachtungsweise, bei der die Atomschwerpunkte die Hauptrolle spielen, wird übersichtlicher und inhaltreicher, wenn man auch noch die Verbindungslinien nächstbenachbarter Atomschwerpunkte berücksichtigt (Bragg). Da diese Linien hinsichtlich Lage und Richtung mit den Stäben der Kekuléschen Atommodelle übereinstimmen, geben sie offenbar Lage und Richtung der Valenzen an, durch die die Atome im Krystall miteinander verbunden sind. Man kommt so zu einer Darstellung des Diamantraumgitters durch Kekulésche Atommodelle. Abb. 17 zeigt ein Stück des Diamantraumgittermodells, welches die 28 Kekuléschen Atommodelle umfaßt, deren Schwerpunkte zur Darstellung je eines Elementarwürfels jeder Komponente nach Art der Abb. 15 erforderlich sind. Die Kanten des Elementarwürfels der einen Komponente sind gestrichelt eingezeichnet, die des anderen Elementarwürfels strichpunktiert. Dem ersteren gehören die Schwerpunkte der Atommodelle 101—114 an, dem zweiten die der Atommodelle 201 bis 214. Durch Verschiebung des ersten Würfels gegen den ruhend gedachten zweiten in der Richtung der Würfeldiagonale [101 → 107] um die Strecke [101 → 201], die ein Viertel der Strecke [101 → 107] ist, kommen die Atommodellschwerpunkte (aber nicht die Valenzen) des einen Elementarwürfels mit denen des anderen zur Deckung. Faßt man den gestrichelt gezeichneten Elementarwürfel als den des Diamantraumgitters (entsprechend der Abb. 16) auf, so gehören ihm außer den Schwer-

---

[1]) Die Ungleichheit der Achtel (vgl. Fußnote 1 S. 338) fällt aus dieser Rechnung ganz heraus; d. h.: die acht Achtel sind hier einem ganzen Atom genau gleich.

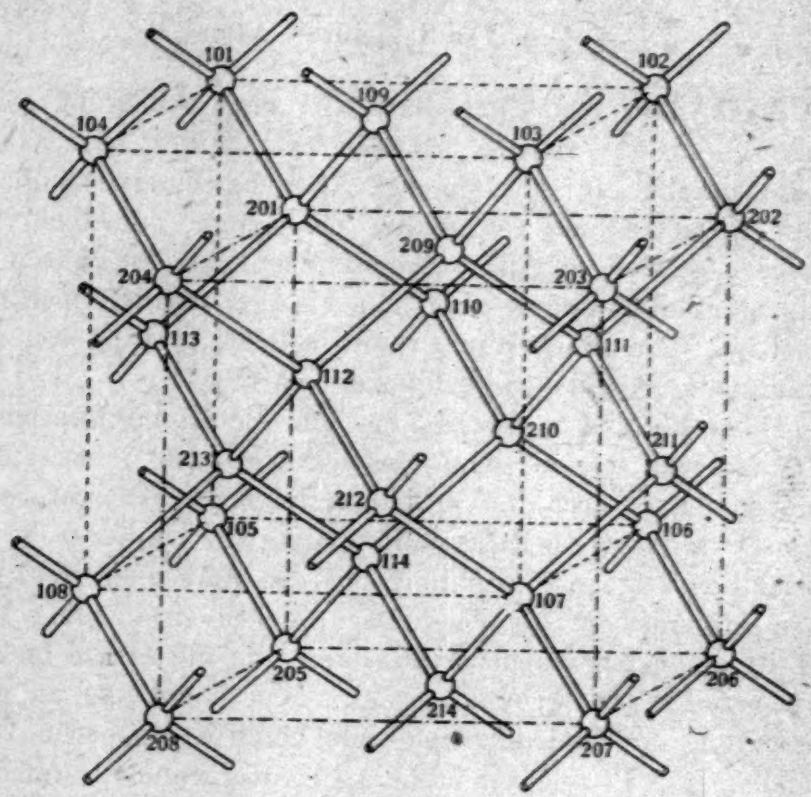

101
102
109
104
103
201
202
209
204
203
110
113
111
112
210
211
213
212
105
106
114
108
107
205
206
214
208
207

Abb. 17.

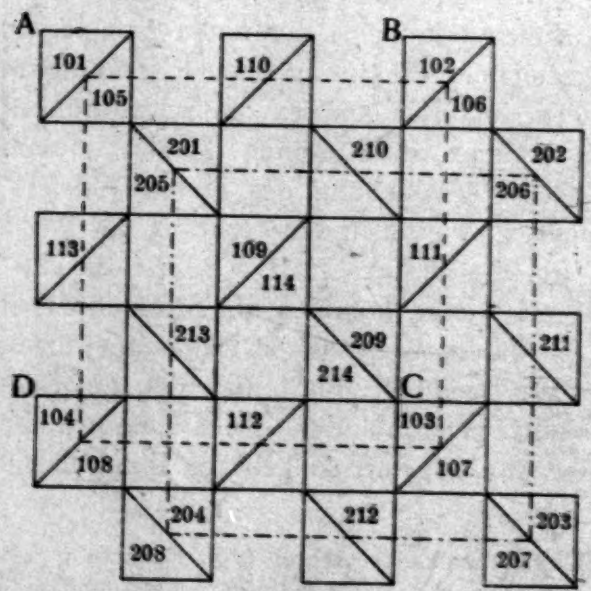

A
B
101
110
102
105
106
201
210
202
205
206
113
109
111
114
213
209
211
214
D
C
104
112
103
108
107
204
212
203
208
207

Abb. 18.

punkten der Atommodelle 101—114 noch die der vier Atommodelle 201, 209, 210 und 213 an. Einen Grundriß dieses Diamantraumgitters zeigt Abb. 18; näheres hierzu s. S. 342. Als Grundriß des auf S. 339 erwähnten Elementarwürfels, in dessen Innerem acht Atomschwerpunkte liegen, kann man in Abb. 18 z. B. das Quadrat wählen, dessen Ecken die Punkte *A*, *B*, *C* und *D* sind. Dieser Elementarwürfel umfaßt die Atommodelle 101, 201, 109, 209, 110, 210, 113, 213; vgl. hierzu auch Abb. 17.

Dieses Braggsche Diamantraumgitter (Abb. 17) ist mit dem oben erwähnten, schiefgebauten Kohlenstoffatomsystem identisch.[1]) Den Beweis kann man entweder durch einen Versuch mit dem Modell oder durch Zeichnung führen. Zum Modellversuch baut man aus Kekuléschen Atommodellen mehrere Cyclohexanringe, stellt sie schief aufeinander (vgl. Abb. 11) und bringt dann den ganzen Atommodellkomplex in die durch Abb. 17 und 20 vorgeschriebene Stellung. Das Verfahren hat den Nachteil, daß es ziemlich viele Atommodelle erfordert (in den meisten Fällen mindestens 50—60 Stück), und daß das Hantieren mit so großen Modellkomplexen und ihre Aufstellung (oder besser Aufhängung) mitunter nicht ganz einfach ist.

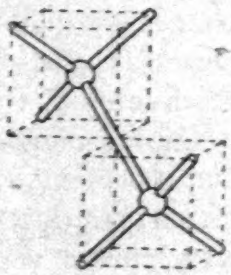


Abb. 20.

Will man den Beweis der Identität des Braggschen Diamantraumgitters und des schief gebauten Cyclohexanringkomplexes mittels Zeichnung führen, so muß man den schief gebauten Cyclohexanringkomplex auf zwei von den drei senk-

---

[1]) Die auf S. 334 gegebene Definition der schiefen Bauart ergibt eine zweite Definition der Struktur des Diamanten: man erhält ein Diamantraumgittermodell, wenn man Kekulésche Atommodelle oder van't Hoffsche Tetraëder (allgemeiner ausgedrückt: Atommodelle von hexakistetraëdrischer Symmetrie) nach dem von der Stereochemie her bekannten Schema des zentrierten, regulären Tetraëders (Abb. 19) so zueinander stellt, daß jedes Atommodell invers zu jedem der vier nächstbenachbarten steht; vgl. W. H. und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 89, 277 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 1844.

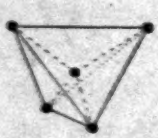


Abb. 19.

recht aufeinander stehenden Ebenen projizieren, deren Schnittlinien in der Abb. 11 mit *AB*, *CD* und *EF* bezeichnet sind; diese drei Ebenen liegen nämlich parallel zu den Flächen der Elementarwürfel im Braggschen Raumgitter. Die Projektion wird sehr einfach, wenn man statt der Kekuléschen Atommodelle van't Hoffsche Tetraëder projiziert, denn dann wird der Umriß eines jeden Atommodells ein Quadrat mit einer Diagonale (s. u. und Abb. 21). Man kann dann also alle Zeichnungen auf gekästeltem Rechenpapier aus freier Hand ausführen. Zunächst zeichnet man in die zwei Projektionsebenen (Grund- und Aufriß) die Projektion einiger passend numerierter Kernoktaëdermittelpunkte ein, die auf drei in einem Punkte sich schneidenden, nicht in einer Ebene liegenden Geraden liegen. Die Lage dieser Projektionen ergibt sich unmittelbar aus der Anschauung, wenn man zwei oder drei Sachsesche, trigonale, mit Kernoktaëder versehene Cyclohexanringmodelle in der hier erforderlichen Stellung neben- und übereinander aufstellt. Es ist dann sehr einfach, von diesen Projektionen aus Grund- und Aufriß der Kernoktaëdermittelpunkte eines hinreichend ausgedehnten, schief gebauten Atomkomplexes zu finden und um diese herum die Projektionen der den Kernoktaëdern anhaftenden Kohlenstofftetraëder einzuzeichnen und nach irgend einem passenden Schema übersichtlich zu numerieren. Man kann sich so mittels einiger weniger, aus freier Hand entworfener Zeichnungen genauen Einblick in sehr große Atomkomplexe verschaffen; zwei oder vier Quartblätter (22 × 28 cm) gekästeltes Rechenpapier genügen für die Projektion eines Komplexes von mehreren hundert Atommodellen.

Die nach dieser Methode gewonnenen Projektionen des aus Cyclohexanringen schief gebauten Atomkomplexes auf die Würfelflächen sind so einfach, daß zur Charakterisierung des Ganzen der Grundriß (Abb. 21) allein genügt. Die van't Hoffschen Tetraëder erscheinen, wie bereits erwähnt, bei dieser Projektionsart als Quadrate mit einer Diagonale; die zweite Diagonale ist nicht eingezeichnet, da sie einer nicht sichtbaren Tetraëderkante entspricht. Die Quadrate ohne Diagonalen sind Lücken im Netz. Jedes Tetraëder berührt mit jeder Ecke eine Ecke eines anderen Tetraëders. Die Schwerpunkte der

Tetraëder liegen in verschiedenen Niveaus, die durch eingeschriebene Zahlen angedeutet sind; 0 bedeutet das unterste, 3 das oberste der vier hier zunächst ins Auge gefaßten Niveaus. Der senkrecht zur Ebene des Papiers gemessene Abstand zweier aufeinander folgender Niveaus ist gleich der in der Abb. 21 eingezeichneten Strecke d. Im Abstande $4d$, $8d$, $12d$...

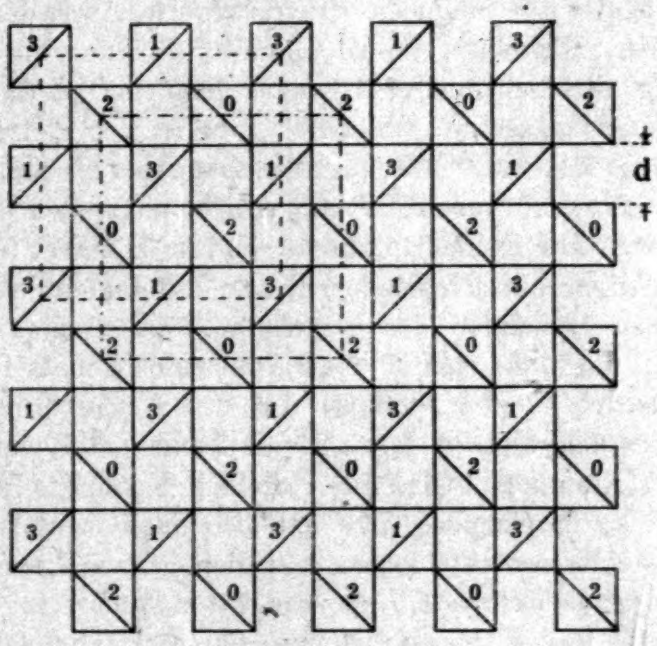


Abb. 21.

über und unter jedem Tetraëder stehen wiederum Tetraëder in paralleler Stellung. Das gestrichelte und strichpunktierte Quadrat von der Kantenlänge $4d$ sind die Grundrisse der Elementarwürfel der beiden Raumgitterkomponenten; vgl. S. 337 ff. und 339 sowie Abb. 17 und 18. Die Übereinstimmung mit dem Braggschen Diamantraumgitter ist vollkommen.

Es war eine wohl ziemlich verbreitete Ansicht, daß beim Übergang eines Elements aus dem flüssigen oder gelösten in den krystallisierten Zustand zunächst mehrere Atome (oder bei Verbindungen: mehrere Moleküle) zu einer „Partikel" zusammentreten, die als das „Krystallmolekül" zu betrachten sei. Die Braggschen Versuchsergebnisse stehen mit dieser Anschauung, wenigstens hinsichtlich des Diamanten, in unvereinbarem Widerspruch. Die Lage eines jeden Atoms zu

jedem seiner Nachbarn ist im Diamanten überall die gleiche; insbesondere sind die Abstände von Atom zu Atom durchaus gleich. Nichts deutet darauf hin, daß das Gitter in einzelne Atomgruppen eingeteilt sei etwa in der Art, daß innerhalb kleinerer oder größerer Atomgruppen andere, innigere oder festere Bindungen bestehen, als zwischen diesen Gruppen selbst. Will man also überhaupt die Frage aufwerfen, was das Molekül des Stoffes „Diamant" ist, so kann es sich nur um die Entscheidung zwischen den zwei Fragen handeln: ist das Kohlenstoffatom das gesuchte „Molekül"? oder ist der ganze Krystall ein einziges Molekül? Für die Auffassung des ganzen Krystalls als eines einzigen, großen Moleküls spricht unzweideutig folgende Überlegung. Die Kohlenstoffatome sind im Diamant im wesentlichen offenbar durch dieselben Kräfte miteinander verbunden, wie in den Molekülen der gesättigten aliphatischen und alicyclischen Verbindungen.[1]) Das Kohlenstoffskelett des Cyclohexans besteht aus 6 Atomen, das des Dekahydronaphtalins aus 10 Atomen und so fort. Es fällt keinem Chemiker ein, in diesen Atomkomplexen die einzelnen Kohlenstoffatome als Moleküle zu bezeichnen; man hat also auch beim Diamanten nicht die einzelnen Atome, sondern den ganzen Atomkomplex, d. h. den ganzen Krystall als Molekül aufzufassen. Die Ansicht, daß das Kohlenstoffatom das „Krystallmolekül" des Diamanten sei, kann man also kurz mit dem Hinweis darauf ablehnen, daß ein Kohlenstoffatom, welches mit anderen durch Valenzen verbunden ist, nicht ein Molekül ist, sondern immer nur ein Teil des Moleküls. Nebenbei sei noch bemerkt, daß die Eigenschaften des Diamanten recht wenig zu der Annahme passen, daß das Molekulargewicht dieser Substanz 12,005 ist. Allerdings schrumpft durch diese Betrachtung

---

[1]) Es ist höchstens noch zu erwägen, ob die dichte Packung der Atome im Diamant außer den vier Valenzen jedes einzelnen Atoms noch andere, vermutlich weit schwächere Anziehungskräfte auf etwas entfernter stehende Atome wirksam werden läßt. Sicheres kann hierüber nicht angegeben werden; für den vorliegenden Zweck ist das auch ziemlich gleichgültig. Daß die Kohlenstoffatome im Diamant vielleicht dichter beieinander liegen, als im Cyclohexan und dessen nächsten Derivaten, beweist natürlich nichts gegen die oben mitgeteilte Überlegung.

der Inhalt des Begriffs des Diamantmoleküls recht zusammen; denn wenn man auch über die Struktur des Moleküls jetzt sehr genau unterrichtet ist, so kann man doch über das Molekulargewicht des Stoffes „Diamant" nur sehr unscharfe Angaben machen. Man kann hierüber nur aussagen, daß es ein variables, ganzzahliges, in allen in praxi vorkommenden Fällen außerordentlich großes Vielfaches von 12,005 ist und von dem des Graphits nicht unterschieden werden kann. Auch die Frage nach der unteren Grenze des Molekulargewichts des Diamanten kann nicht entschieden werden. Ob ein einzelnes Kohlenstoffatom als kleinster Diamantkrystall, d. h. also als Krystallkeim oder als kleinstes Diamantmolekül aufzufassen ist, oder ob man erst bei mindestens zwei invers zueinander stehenden Atomen von „Diamant" sprechen kann, sind momentan noch belanglose Fragen. In einer späteren Mitteilung wird gezeigt werden, daß das kleinste, theoretisch mögliche Diamanttetraëder aus 5 Kohlenstoffatomen besteht (vgl. die obersten 5 Atommodelle von Abb. 12) und der denkbar kleinste oktaëderähnliche Diamantkrystall aus 10 Atomen (vgl. die Atommodelle Nr. 1—10 in der Abb. 7 oder die Atommodelle Nr. 14, 21, 22, 26, 31, 32, 33, 34, 35 und 36 der Abb. 11).

Der krystallographische „Baustein"[1]) des Diamantraumgittermodells ist also das hier immer benutzte, regulär tetraëdrische Kohlenstoffatommodell.[2]) Da jeder Baustein invers

---

[1]) „Baustein" nicht im Sinne von „Krystallmolekül", sondern etwa in dem Sinne, in dem man die α-Aminosäuren, oder ihre Reste —NH . CRH . CO— als Bausteine des Eiweiß bezeichnet.

[2]) Nach Debye und Scherrer, Physik. Zeitschr. 18, 291 (1917) ist der Baustein des Graphitraumgittermodells zwar auch ein Kohlenstoffatommodell, das aber von dem bisher benutzten sehr verschieden ist. Es hat drei gleich lange Valenzen, die in einer Ebene liegen und Winkel von 120° miteinander einschließen. Senkrecht auf ihnen steht die vierte Valenz, deren Länge das 2,35-fache der Länge der drei anderen Valenzen ist. Im Graphitraumgittermodell bilden je sechs solcher Atommodelle unter Betätigung kurzer Valenzen einen ebenen, regulär-sechsseitigen Ring, auf dessen Ebene die sechs langen Valenzen, abwechselnd nach oben und unten gerichtet, senkrecht stehen (Abb. 22). Baut man solche Ringmodelle, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Sachses trigonalen Cyclohexanringmodellen haben, schief aufeinander (vgl. S. 334—335), so erhält man das Graphitraumgittermodell. Dem großen Abstande der Ringebenen voneinander, oder anders ausgedrückt: der

zu jedem seiner vier nächsten Nachbarn steht (vgl. S. 341), stehen nur diejenigen Bausteine parallel zueinander, die einer und derselben Raumgitterkomponente angehören (vgl. hierzu Abb. 12, 17 und 21). Man kann sich natürlich für bestimmte Betrachtungen das unbegrenzt gedachte Raumgitter in passend gewählte gleichgroße, parallel liegende Atomkomplexe (z. B. in Elementarwürfel) abgeteilt denken, aber jede solche Abgrenzung ist infolge der vollkommenen Gleichförmigkeit des Diamantraumgitters immer willkürlich. So ist es z. B. für die Zerlegung in Elementarwürfel ganz gleichgültig, ob man eine bestimmte Würfelecke in den Schwerpunkt eines bestimmten Atoms legt oder in den eines benachbarten oder irgend eines anderen, mehr oder weniger entfernten Atoms. Solche Zerlegungen sind für geometrisch-krystallographische Betrachtungen nützlich und bequem, mit dem Begriff des Moleküls haben sie nichts zu tun.

Einige der Valenzen der an der Krystalloberfläche liegenden Kohlenstoffatome sind nicht abgesättigt, vielleicht ähnlich

---

großen Länge der einen Valenz des Graphit-Kohlenstoffatommodells entspricht die hervorragende Spaltbarkeit des Graphits senkrecht zur

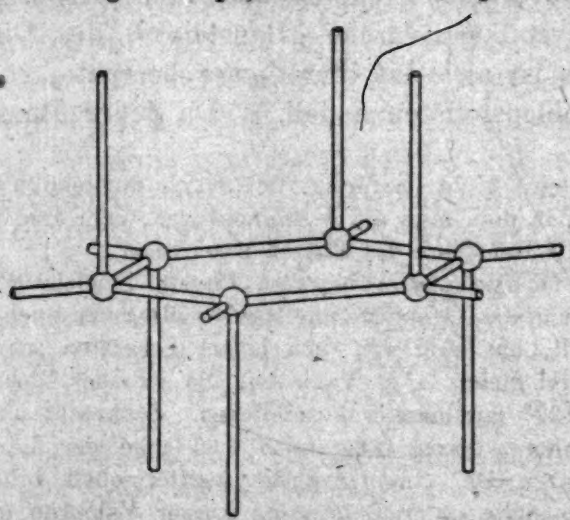


Abb. 22.

Richtung dieser Valenz. Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß durch diese Arbeit von Debye und Scherrer eine außerhalb fast aller früheren Spekulationen liegende Tatsache als Grund der Allotropie der beiden Kohlenstoffmodifikationen aufgedeckt worden ist.

wie die eine, vielbesprochene im Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3{:}C—$. Sie sind der Grund der Fähigkeit des Diamantkrystalls zu wachsen. Eine Berechnung, deren Gang demnächst mitgeteilt werden soll, zeigt, daß ein Diamanttetraëder von der Kantenlänge $1\,\mu = 0{,}001$ mm aus $2{,}13 \cdot 10^{10}$ Kohlenstoffatomen besteht, und daß an seiner Oberfläche $3{,}2 \cdot 10^{7}$ Valenzen unabgesättigt sind. Es ist klar, daß man bei einem so ungeheuren Atomkomplex, bei dem rund 667 Kohlenstoffatome auf jede unabgesättigte Valenz kommen[1]), nicht die Reaktionsfähigkeit des Triphenylmethyls erwarten darf; denn erstens kommen bei diesem auf eine unabgesättigte Valenz nur 19 Kohlenstoff- und 15 Wasserstoffatome und zweitens liegen die freien Valenzen der Diamantoberfläche recht dicht und parallel nebeneinander. Der Gedanke liegt nahe, möglichst feinkörniges Diamantpulver z. B. mit einer Lösung von Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3{:}C$ (oder einer ähnlichen Substanz), zu behandeln und dann zu untersuchen, ob durch Absättigung der freien Valenzen Triphenylmethyl an der Oberfläche der Diamantkryställchen fixiert wurde.[2]) Folgende Überschlagsrechnung zeigt die wahrscheinlich ziemlich großen Schwierigkeiten eines solchen Versuchs. Es soll vorausgesetzt werden, daß das Diamantpulver aus Tetraëdern von der Kantenlänge $1\,\mu$ besteht, und daß sich an jede freie Valenz an der Oberfläche der Diamantkryställchen eine Triphenylmethylgruppe anlagert. Die Gewichtszunahme würde unter diesen Voraussetzungen $\frac{243{,}2 \cdot 100}{667 \cdot 12}\,\% = 3{,}04\,\%$ betragen. Es ist aber zu bedenken, daß ein so ungeheuer weitgehend zerkleinertes Diamantpulver nur sehr schwierig zu beschaffen sein dürfte und daß die freien Valenzen auf der Oberfläche der Diamantkrystalle so dicht nebeneinander liegen,

---

[1]) In einem Diamantoktaëder von der Kantenlänge $1\,\mu$ kommen sogar rund 1333 Kohlenstoffatome auf jede unabgesättigte Valenz.

[2]) Analoge Versuche mit Graphit oder Holzkohle usw. haben, so interessant sie in anderer Hinsicht sein mögen, für den vorliegenden Fall nicht die wünschenswerte Beweiskraft, da nach Debye und Scherrer (s. S. 345) das Kohlenstoffatom des Graphits und der Holzkohle sich sehr beträchtlich vom Diamantkohlenstoffatom unterscheidet. Ob dieser Unterschied sich auch auf die an der Oberfläche der Graphitkrystalle liegenden Kohlenstoffatome bzw. ihre freien Valenzen erstreckt, ist aber wohl noch nicht ganz sicher.

daß sich aus räumlichen Gründen wohl kaum an jede freie Valenz eine Triphenylmethylgruppe anlagern kann. Eine Vergrößerung der Gewichtszunahme etwa durch Verwendung von Tribiphenylmethyl, $(C_6H_5 . C_6H_4)_3 : C$, statt Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3 : C$, ist vielleicht möglich, aber unsicher, da die Tribiphenylmethylgruppe wahrscheinlich noch mehr Raum beansprucht, als die Triphenylmethylgruppe.

Die Spaltung oder Zertrümmerung eines Diamantkrystalls ist nach den hier dargelegten Anschauungen in gewisser Hinsicht ein Analogon der Depolymerisation oder der gewaltsamen Zersetzung einer kompliziert gebauten Verbindung durch Erhitzen.[1])

Wie man das Methan an den Anfang der aliphatischen Reihe, das Benzol an den der aromatischen Reihe stellt, so kann man bei rein formaler Betrachtung den Diamanten, sofern man von den unabgesättigten Valenzen an seiner Oberfläche absieht, als das gemeinsame Endglied der Reihe der Paraffine und der Cyclohexanderivate betrachten. Denn man kann sich den Diamanten (wiederum unter Vernachlässigung seiner Oberfläche) aus Paraffinketten oder Cyclohexanringen aufgebaut denken. Direkte Beziehungen des Diamanten zum Benzol oder anderen aromatischen Verbindungen kann man nicht nachweisen.[2])

Das aus gerade aufeinander gestellten Cyclohexanringen bestehende Raumgittermodell (S. 323, Abb. 8) steht, entgegen einer früher geäußerten Vermutung[3]), in keiner Beziehung zum Graphit, wohl aber zu den beim Diamanten recht häufigen „Spinellzwillingen“ (Zwillingsebene: Oktaëderfläche). In Abb. 8 fassen wir zunächst nur die beiden unteren Ringe ins Auge und betrachten jeden von beiden als ein Stück eines besonderen Diamantraumgitters. Die Spiegelebene liegt horizontal

[1]) Diese (1915 veröffentlichten) Anschauungen sind einigen Ideen nahe verwandt, die Baeyer in einer offenbar 1878 gehaltenen Rede äußerte. Diese Rede lernte ich erst 1916 zufällig durch die Kolbesche Kritik [dies. Journ. [2] 18, 432—455 (1878)] kennen; vgl. insbesondere a. a. O. S. 450.

[2]) Über die Beziehungen des Graphits zu den aromatischen Verbindungen vgl. P. Debye u. P. Scherrer, Physik. Zeitschr. 18, 301 (1917).

[3]) Ernst Mohr, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. A, 1915, 7. Abh., S. 11 und 15 ff.; Chem. Centr. 1915, II, S. 1065.

zwischen beiden Ringen. Ferner liegt jedes der beiden Diamantraumgitter mit je einem Oktaëderflächenpaar horizontal; denn die sechszähligen Drehspiegelungsebenen beider Ringe, die ja Oktaëderflächen des Diamanten parallel sind (vgl. Abb. 17), liegen hier horizontal. Die beiden Diamantraumgitter und ihre Spiegelungsebene haben also bei dieser Anordnung die vom Spinellgesetze geforderte Lage. Baut man demnach an die beiden Cyclohexanringmodelle nach allen Richtungen Kohlenstoffatommodelle derart an, daß die an der verlängerten Spiegelebene sich berührenden Atommodelle spiegelbildlich zueinander stehen, alle anderen aber invers zu ihren nächsten Nachbarn, so erhält man ein Diamantraumgittermodell mit einer Spinellzwillingsebene. Die drei Ringe der Abb. 8 sind also das Modell eines sehr kleinen Spinelldrillings mit parallelen Zwillingsebenen, dessen drei Lamellen die geringste, theoretisch mögliche Dicke aufweisen. Die Erörterung der Frage nach dem Bau von Durchwachsungs- und anderen komplizierter gebauten Zwillingen würde hier zu weit führen.

3. Spannungsfreie Formen der aus mehr als sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Ringe.

Setzt man voraus, daß die Schwerpunkte der zu einem Ringe verbundenen Kohlenstoffatome immer in einer Ebene liegen, so muß man, wie bereits erwähnt wurde, den Schluß ziehen, daß mit zunehmender Anzahl der Ringatome die Spannung im Ringe immer mehr zunimmt. Dieser Schluß ist auch tatsächlich gezogen worden.[1]) Diese von vielen Autoren bisher offenbar bevorzugte Voraussetzung ebenen Baues trifft aber, wenigstens für die Gesamtheit aller Moleküle, wahrscheinlich nicht zu. Denn es ist nicht einzusehen, warum die Moleküle einer der hierhergehörigen flüssigen oder dampfförmigen Substanzen eine unstabile Form aufsuchen sollten, obwohl es mindestens eine ganz ähnliche, aber stabilere gibt. Läßt man nämlich die Einschränkung auf ebene Anordnung fallen, so ist

[1]) Vgl. z. B.: V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch d. organischen Chemie II, 1, 5 (1902); A. Werner, Lehrbuch d. Stereochemie S. 353 ff. (1904); Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen II, 3 (1913); Bernthsen, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie S. 359 (1918).

es sehr leicht, aus dem Diamantraumgittermodell spannungsfreie Ringe mit gerader Anzahl der Ringatome herauszuschneiden. So bilden z. B. in Abb. 7 die Kohlenstoffatome 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 einen spannungsfreien Cyclooctanring. Allerdings sind vielleicht Zweifel darüber möglich, ob zwischen den Atomen 2 und 6 einerseits und 4 und 8 andererseits Platz genug für je zwei Wasserstoffatome vorhanden ist. Ähnlich gebauten, gliederreicheren Ringen von gerader Atomzahl kann man übrigens spannungsfreie Formen geben, die den Wasserstoffatomen Platz genug bieten.

Man kann ferner in Ringen mit gerader Atomzahl die Ringatome wie bei der trigonalen Form des Cyclohexans in zwei parallelen Ebenen anordnen derart, daß die Schwerpunkte des 1., 3., 5., 7., ... Atoms in der einen Ebene liegen, die des 2., 4., 6., 8., ... in der anderen. Während beim trigonalen Cyclohexanmodell die nach oben bzw. nach unten gerichteten Valenzen genau senkrecht auf den beiden Ebenen stehen, sind sie bei den Ringen mit größerer Ringgliederzahl nach der Ringmitte geneigt, beim spannungsfreien Cyclooctan z. B. um 18° 52,5′. Das Modell eines solchen, durch eine achtzählige Drehspiegelungsachse charakterisierten Cyclooctanskeletts zeigt Abb. 23. Die acht radial nach außen gerichteten Valenzen

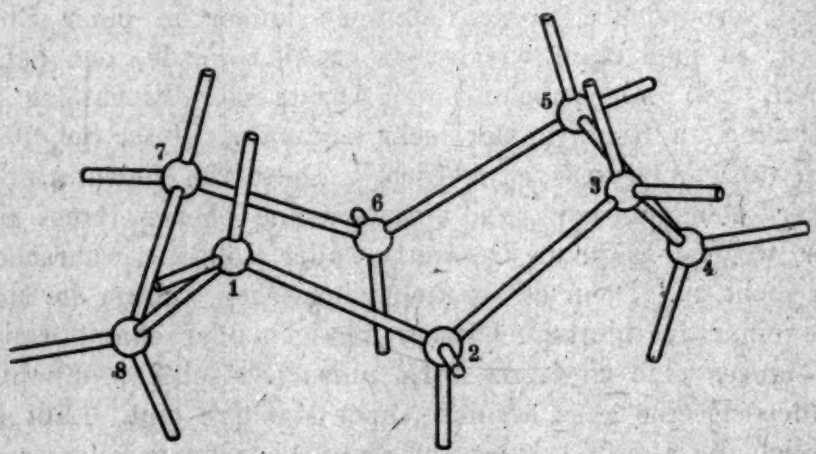


Abb. 23.

dieses Modells liegen fast genau parallel zu den beiden Ebenen, auf die die Atomschwerpunkte je zur Hälfte verteilt sind, und zwar sind die Enden der radialen Valenzen der in der oberen

Ebene liegenden Atome ein wenig (um 0° 36′) nach unten geneigt, die der anderen vier Atome um ebensoviel nach oben gerichtet. Diese kleine Abweichung von der horizontalen Richtung darf in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Besonders einfach ist die Anfertigung eines aus van't Hoffschen Tetraëdern zusammengesetzten, sehr angenähert richtigen Modells dieses spannungsfreien Cyclooctanskeletts. Der Pappstreifen *ABCDEF* (vgl. Abb. 24) wird längs der punktierten

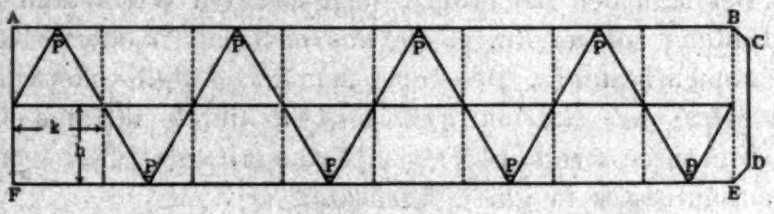


Abb. 24.

Linien geknickt und mittels des Streifens *BCDE* zu einem geraden, oben und unten offenen, achtseitigen Hohlprisma von regulärem Grundriß zusammengeklebt. Auf jedes der acht regulären Dreiecke wird ein reguläres Tetraëder geklebt. Will man den Tetraëdern die genau richtige Lage geben, so muß man vor dem Aufkleben der Tetraëder auf das Prisma an den oberen bzw. unteren Ecken der acht regulären Dreiecke kleine Pappunterlagen *P* ankleben, deren Dicke gleich $0{,}010\,h$ ist oder, was dasselbe ist, gleich $0{,}009\,k$. Abb. 25 zeigt die

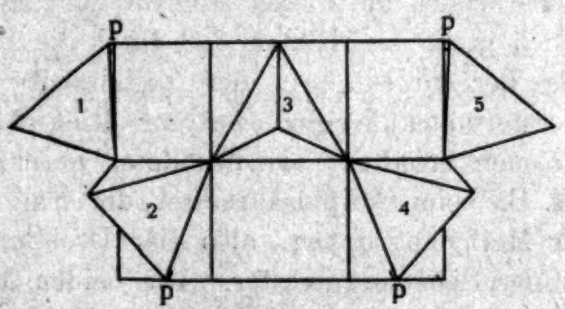


Abb. 25.

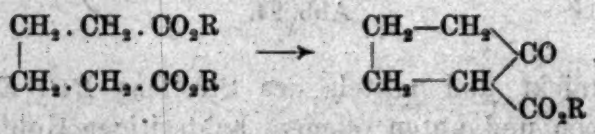
Seitenansicht des Modells in gerader Projektion. Die 1. und 5. Fläche des achteckigen Prismas stehen senkrecht, die 3. parallel zur Bildebene. Die an der oberen Ecke des 1. und 5. und an der unteren Ecke des 2. und 4. Tetraëders sicht-

baren Pappunterlagen *P* sind hier etwa 3- bis 4-mal zu dick dargestellt.

Ist die Zahl der Ringatome ungerade, so sind vollkommen spannungsfreie Formen vielleicht nicht möglich, wohl aber Anordnungen, die weniger gespannt sind, als die ebene.[1])

Mit zunehmender Gliederzahl wird der Bau der spannungsfreien oder möglichst spannungsarmen Ringe immer gekünstelter.

Bei manchen Reaktionen zeigt sich ein Widerstand gegen die Bildung solcher Ringe, die aus mehr als 5 oder 6 Kohlenstoffatomen bestehen. Behandelt man z. B. Adipin- oder Pimelinsäureester mit Natrium, so entsteht durch intramolekulare β-Ketonsäureesterbildung Cyclopentanon- bzw. Cyclohexanoncarbonsäureester in guter Ausbeute:



Aus Korksäureester, $RO_2C.(CH_2)_6.CO_2R$, bildet sich analog, aber in weniger glatter Weise, Cycloheptanoncarbonsäureester. Daß diese Reaktion beim Sebacinsäureester, $RO_2C.(CH_2)_8.CO_2R$, der hierbei Cyclononanoncarbonsäureester liefern sollte, ganz ausbleibt, ist kein einwandfreier Beweis dafür, daß im neungliedrigen Ringe große Spannung herrscht. Das Molekül des Sebacinsäureesters ist eine sehr lange Kette. Die Mannigfaltigkeit der Formen, die dieses Molekül annehmen kann, ist außerordentlich groß. Es ist klar, daß durch die regellosen Zusammenstöße der Moleküle in der Zeiteinheit viel weniger Sebacinsäureestermoleküle eine der zur Ringschließung notwendigen Formen erhalten, als dies unter sonst gleichen Bedingungen z. B. beim Adipinsäureester der Fall ist, der im Molekül vier Methylengruppen, also vier Drehpunkte weniger enthält, als der Sebacinsäureester. Die beiden Molekülenden des Sebacinsäureesters einander hinreichend nahe zu bringen,

[1]) Werner gibt in seinem Lehrbuch der Stereochemie (S. 359) an, daß man spannungsfreie Cycloheptanringe konstruieren kann, deren Ringatome nicht in einer Ebene liegen. Leider fehlen nähere Angaben über die Formen dieser Ringe und über den Beweis der Spannungslosigkeit.

erfordert bei denkbar zwanglosester Ausführung der Formänderung wahrscheinlich nur einen geringen oder gar keinen Energieaufwand. Aber leider fehlen uns die Mittel, die uns erwünschten Formänderungen der Moleküle willkürlich und unter geringstem Energieaufwand herbeizuführen und die unerwünschten zu verhindern. In dieser Hinsicht sind wir ganz auf den Zufall, d. h. auf die regellosen Molekülzusammenstöße angewiesen, die eine bestimmte Form um so seltener zustande bringen, je mehr Formen möglich sind, d. h. je länger die Kette zwischen den beiden Carbäthoxylgruppen ist.

Zum Schluß sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß auf die Form der Polymethylenringe außer den von der Spannungstheorie vorausgesetzten Kräften auch noch andere Einfluß haben. Die intramolekularen Anziehungs- oder Abstoßungskräfte, welche die mit den Ringatomen verbundenen Atome oder Atomgruppen aufeinander ausüben, wurden bereits erwähnt. Schnelle Rotation der Moleküle muß Zentrifugalkräfte erzeugen, unter Umständen also Annäherung an die ebene Form des Polygons. Die Zusammenstöße mit den benachbarten Molekülen können besonders bei flüssigen Substanzen Abweichungen von der Gleichgewichtsform zur Folge haben. Der Einfluß der Substituenten ist noch ganz unbekannt. Das Spiel dieser Kräfte, das bei gliederreichen Ringen wahrscheinlich viel verwickelter ist, als z. B. beim Cyclobutan oder -pentan, kann man noch nicht übersehen. Es ist also wohl noch nicht möglich, die Spannung gliederreicher, gesättigter Kohlenstoffringe einigermaßen sicher vorherzusagen. Hier kann zunächst nur der Versuch weiter helfen.

Atomgewichte für 1919;

von

W. Ostwald.

Die Tabelle der Atomgewichte bleibt auch für 1919 unverändert.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodym	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Barium	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,005	Pb	Blei	207,20
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,9
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,0
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,06
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	118,7
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	4,00	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thor	232,4
Ho	Holmium	163,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,2
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	88,7
Lu	Lutetium	175,00	Yb	Ytterbium	173,5
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1918.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 97 und 98.

Autorenregister.

Adamczewski, B., s. A. Darapsky u. B. Adamczewski.

Bauer, C., s. O. Fischer, C. Bauer u. P. Merkel, sowie O. Fischer, C. Bauer, G. Scheibe u. R. Müller.

Brauer, K., s. H. Großmann u. K. Brauer.

Bredt, J., über sek. β-Methylcampher u. sek. β-Phenylcampher, eine neue Reihe synthetischer Campher, u. über tert. Naphtylborneol u. Naphtylcamphene **98**, 96.

Bredt, J., u. H. Dussier, über tert. Naphtylbornel u. Naphtylcamphene **98**, 104.

Bredt, J., A. C. Heinemann u. F. Goblet, über sek. β-Phenylcampher u. 2-Phenylcamphersäure **98**, 101.

Bredt, J., u. M. Savelsberg, Nomenklatur ein- u. mehrfach geteilter Kohlenstoffringe u. über den Begriff der Brückenbindung **97**, 1; über sek. β-Methylcampher u. 2-Methylcamphersäure **98**, 97.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg **97**, 59; 93; 141; **98**, 315.

Darapsky, A., über Hydrazinosäuren. 2. Abhandlung **97**, 182.

Darapsky, A., u. B. Adamczewski, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-Oxysäurenitrile **97**, 192.

Dott, H., s. H. Meerwein u. H. Dott.

Dussier, H., s. J. Bredt u. H. Dussier.

Faerden, G., s. H. Franzen, A. Onsager u. G. Faerden.

Fischer, O., Beitrag zur Kenntnis der Chinocyanine (Pinacyanole, Dicyanine) **98**, 204.

Fischer, O., C. Bauer u. P. Merkel, über die Pinacyanole **98**, 213.

Fischer, O., C. Bauer, G. Scheibe u. R. Müller, über die Homologen der Pinacyanole aus 2,4-Dimethylchinolin, 2-Methyl-4-phenylchinolin, sowie aus 2,4,6-Trimethylchinolin (Pseudodicyanine), sowie über die Dicyanine **98**, 222.

Franzen, H., über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substitu-

enten. 1. Mitteilung: Über die Reduktionsgeschwindigkeit substituierter Phenylhydrazine **97**, 61; 2. Mitteilung: Über die Reduktionsgeschwindigkeit von Polymethylphenylhydrazime 336; über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 3. Mitteilung: Über den Einfluß von Substituenten auf die Farbe des Benzolpikrats **98**, 67.

Franzen, H., A. Onsager u. G. Faerden, über die Reduktionsgeschwindigkeit von Polymethylphenylhydrazinen **97**, 336.

Freund, M., u. E. Kessler, Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Chinolinjodmethylat, ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen **98**, 233.

Goblet, F., s. J. Bredt, A. C. Heinemann u. F. Goblet.

Großmann, H., u. K. Brauer, zur Kenntnis der Rotationsdispersion u. „Inversion" des l-Menthons **98**, 1.

Harwood, H. E., s. P. Jannasch u. H. E. Harwood.

Heinemann, A. C., s. J. Bredt, A. C. Heinemann u. F. Goblet.

Hinsberg, O., zur Theorie der Säuren **98**, 145.

Jannasch, P., u. H. E. Harwood, über die quantitative Analyse von Vanadinverbindungen mittels Tetrachlorkohlenstoff **97**, 93.

Jannasch, P., u. O. Laubi, über die quantitative Analyse von Molybdänverbindungen durch Tetrachlorkohlenstoff **97**, 154.

Jannasch, P., u. R. Leiste, die quantitative Analyse der Wolframverbindungen im Tetrachlorkohlenstoffstrom **97**, 141.

Kessler, E., s. M. Freund u. E. Kessler.

Klinz, J., s. H. Meerwein u. J. Klinz.

Knoevenagel, E., Untersuchungen in der Citralreihe. Kondensationen von Citral mit Acetessigester **97**, 288.

Knoevenagel, E., W. Mamontoff u. A. Stang, über Citrylidenbisacetessigester **97**, 329.

Kraemer, G., Bestimmung von Stickstoff in stickstoffarmen Flüssigkeiten nach Mikro-Dumas **97**, 59.

Lagerlöf, D., thermochemische Studien **97**, 137; vereinfachte Formel zur leichteren Berechnung der molekularen latenten Dampfbildungswärme (mit Tabelle) **98**, 136.

Langhans, A., Reaktion des Knallquecksilbers mit Halogenaten u. Hypohalogeniten **98**, 255.

Laubi, O., s. P. Jannasch u. O. Laubi.

Leiste, R., s. P. Jannasch u. R. Leiste.

Mamontoff, W., s. E. Knoevenagel, W. Mamontoff u. A. Stang.

Mauthner, F., über neue synthetische Glucoside **97**, 217.

Meerwein, H., über 1,5-Dialdehyde u. 1,5-Ketonaldehyde u. deren Umlagerung in δ-Lactone. Konstitution u. Bildungsweise der Amarsäure, Diäthylcarbobenzonsäure u. verwandter Verbindungen **97**, 225.

Meerwein, H., u. H. Dott, Anlagerungen von Phenylacetaldehyd an α,β-ungesättigte Aldehyde u. Keton **97**, 264.

Meerwein, H., u. J. Klinz, Anlagerungen von Desoxybenzoin an α,β- ungesättigte Aldehyde **97**, 237; Anlagerungen von Athron an α,β- ungesättigte Ketone u. Säureester **97**, 284.

Merkel, P., s. O. Fischer, C. Bauer u. P. Merkel.

Milbauer, J., über die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Natriumperoxyd **98**, 1.

Mohr, E., die Baeyersche Spannungstheorie u. die Struktur des Diamanten **98**, 315.
Müller, R., s. O. Fischer, C. Bauer, G. Scheibe u. R. Müller.

Onsager, A., s. H. Franzen, A. Onsager u. G. Faerden.

Pauly, H., über den derzeitigen Stand des Benzolproblems **98**, 106.
Petterson-Björck, L., übereinige Metallsalze u. komplexe Metallderivate der Cyancarbonsäure u. deren Ester. 2. Mitteilung **97**, 51.
Pinnow, J., die Oxydation des Hydrochinons u. seiner Sulfosäuren mit Fehlingscher Lösung **98**, 81. S. a. L. Wolfram u. J. Pinnow.

Ruff, O., u. S. Mugdan, über die Reduktion von Osmiumtetroxyd durch Chlorwasserstoff **98**, 143.

Savelsberg, M., s. J. Bredt u. M. Savelsberg.
Scheibe, G., s. O. Fischer, C. Bauer, G. Scheibe u. R. Müller.
Stang, A., s. E. Knoevenagel, W. Mamontoff u. A. Stang.

Wenzel, F., die chemische Struktur der Atome. I. Die typischen Elemente **98**, 155; II. Die Valenzmassen u. ihre Bildungsarten 168; III. Die Stereoisomerie der Ammoniumverbindungen 178; IV. Das metallische Kohlenstoffatom 193.
Wolfram, L., u. J. Pinnow, über die Citroäthylestersäure **97**, 23.

Sachregister.

Acetessigester $C_6H_{10}O_3$.
Acetophenon C_8H_8O.
Acetylen C_2H_2.
Aconitsäure $C_6H_6O_6$.
Acrolein C_3H_4O.
Aldehyde, Anlagerung von Desoxybenzoin an α,β-ungesättigte A. (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 237; Anlagerungen von Phenylacetaldehyd an α,β-ungesättigte A. u. Ketone (H. Meerwein u. H. Dott) **97**, 264. S. a. Dialdehyde u. Ketonaldehyde.
Amarsäure $C_{23}H_{22}O_3$.
Ammoniummolybdat s. Molybdän.
Ammoniumverbindungen, die Stereoisomerie der A. (F. Wenzel) **98**, 178; Isomeriemöglichkeiten 181.
Ammonwolframat s. Wolfram.
Analyse, über die quantitative A. von Vanadinverbindungen mittels Tetrachlorkohlenstoff (P. Jannasch u. H. E. Harwood) **97**, 93; über die quantitative A. der Wolframverbindungen im Tetrachlorkohlenstoffstrome (P. Jannasch u. R. Leiste) **97**, 141; über die quantitative A. von Molybdänverbindungen durch Tetrachlorkohlenstoff (P. Jannasch u. O. Laubi) **97**, 154; die gewichtsanalytische Bestimmung des Molybdäns 154; Apparat u. Arbeitsmethode zur quantitativen A. von Molybdänverbindungen durch Tetrachlorkohlenstoff 158.
Analytisches s. a. Stickstoff.
Anisaldehyd $C_8H_8O_2$.
Anthron $C_{14}H_{10}O$.
Apparate s. Analyse.
Atome, die chemische Struktur der A. (F. Wenzel) **98**, 155; 168; 178; 193.
Atomgewichte, die Abweichungen der A. (F. Wenzel) **98**, 175.

Benzalacetessigsäure $C_{11}H_{10}O_3$.
Benzaldehyd C_7H_6O.
Benzalhydrazino-phenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2N_2$.
Benzalmalonsäure $C_{10}H_8O_4$.
Benzolpikrat, über den Einfluß von Substituenten auf die Farbe des B.s (H. Franzen) **98**, 67.
Benzolproblem, über den derzeitigen Stand des B.s (H. Pauly) **98**, 106; physikalische Ableitung d. Valenzbeträge des Benzols 112; die Benzolformel Thieles 118; valenzelektronische Darstellung des Benzols 119; Tetraedermodell 121; Deutung reaktionschemischer Erscheinungen mittels der neuen Benzolauffassung 124; die Vorgänge bei der Dehydrierung der Hydrophtalsäuren 125; das Orientierungsproblem 128.
Benzylchlorid C_7H_7Cl.
Borneol $C_{10}H_{18}O$.
Borsäure, Verflüchtigung von B. mittels Tetrachlorkohlenstoff (P. Jannasch u. H. E. Harword) **97**, 136.
Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$.
Brückenbindung s. Nomenklatur.
Buttersäure $C_4H_8O_2$.
Butyraldehyd C_4H_8O.

Camphanderivate s. Nomenklatur.
Camphen $C_{10}H_{16}$.
Campher $C_{10}H_{16}O$.
Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$.
Capronaldehyd $C_6H_{12}O$.
Caranderivate s. Nomenklatur.
Carboniumvalenz, die C. (F. Wenzel) **98**, 201.
Carnotit s. Vanadin.
Chinocyanine, Beitrag zur Kenntnis der Ch. (Pinacyanole, Dicyanine) (O. Fischer) **98**, 204.
Chinolinjodmethylat $C_{10}H_{10}NJ$.

Chromeisenstein s. Vanadin.
Citral $C_{10}H_{16}O$.
Citroäthylestersäuren, über die C. (L. Wolfrum u. J. Pinnow) 97, 23; asymmetrische, nur durch Verestern erhältliche Citromonoäthylestersäure 34; symmetrische Citromonoäthylestersäure 35; Salze ders. 39 u. ff.; symmetrische Citrodiäthylestersäure 42; asymmetrische Citrodiäthylestersäure 42; Ionisationskoeffizienten u. Konstitution der C. 47.
Citronensäure $C_6H_8O_7$.
Citrylidenacetessigester $C_{16}H_{24}O_3$.
Citrylidenacetessigsäure $C_{14}H_{20}O_3$.
Citrylidenbisacetessigester $C_{22}H_{34}O_6$.
Crotonaldehyd C_4H_6O.
Cyancarbonsäuren, über einige Metallsalze u. komplexe Metallderivate der C. u. deren Ester (L. Petterson-Björck) 97, 51.
Cyanessigsäure $C_3H_3O_2N$.
Cyclen s. Nomenklatur.
Cyclohexanring, die spannungslosen Formen des C.s u. einige ihm nahe verwandter Ringsysteme (C. Mohr) 98, 315.

Dampfbildungswärme, vereinfachte Formel zur leichteren Berechnung der molekularen latenten D. (mit Tabelle) (D. Lagerlöf) 98, 136.
Desoxybenzoin $C_{14}H_{12}O$.
„Desyl" s. Desoxybenzoin.
Dialdehyde, über 1,5-D. u. 1,5-Ketonaldehyde u. deren Umlagerung in δ-Lactone (H. Meerwein) 97, 225.
Diamant s. Spannungstheorie.
Diäthylcarbobenzonsäure $C_{18}H_{18}O_2$.
Dibenzenylhydrazidin $C_{14}H_{14}N_4$.
Dicyanin $C_{28}H_{30}N_2$.
Dicyanine s. a. Chinocyanine.
Dihydrophtalsäure $C_8H_8O_4$.
Dimethyldihydrochinolinjodmethylat $C_{12}H_{16}NJ$.
Dimethylphenylhydrazin $C_8H_{12}N_2$.
Dioxychinondisulfosäure $C_6H_6O_{11}S_2$.
Diphenyl-tetrazin $C_{14}H_{10}N_4$.
Diphenyltriazol $C_{14}H_{11}N_3$.
Dipropylcarbobenzonsäure $C_{22}H_{22}O_2$.
Dispersion s. Rotationsdispersion.

Elektronenverteilung s. Kernladungszahl.
Elemente, die typischen E. (F. Wenzel) 98, 155.
Endlichit s. Vanadin.

Farbe, über den Einfluß von Substituenten auf die F. des Benzolpikrats (H. Franzen) 98, 67.
Farbstoffe s. Chinocyanine u. Dicyanine.
Fenchanderivate s. Nomenklatur.
Ferromolybdän s. Molybdän.

Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8$.
Glucoacetovanillon $C_{15}H_{20}O_8$.
Glucoferulasäure $C_{16}H_{20}O_9$.
Glucoparacumarsäure $C_{15}H_{18}O_8$.
Glucoside, über neue synthetische Gl. (F. Mauthner) 97, 217.
Glutarsäure $C_5H_8O_4$.
Graphit s. Kohlenstoffatom.

Halogenate, Reaktion des Knallquecksilbers mit H.n u. Hypohalogeniten (A. Langhans) 98, 255.
Hydrazinhydrat, Einwirkung von H. auf α-Oxysäurenitrile (A. Darapsky u. B. Adamczewski) 97, 192; H. u. Mandelsäurenitril 192; Einw. von H.-monochlorid u. Cyankalium auf Benzaldehyd 202, 204; auf Anisaldehyd 211; auf Salicylaldehyd 212; auf Önanthol 212.
Hydrazinobenzoesäure $C_7H_8O_2N_2$.
Hydrazinodiphenyl $C_{12}H_{12}N_2$.
Hydrazinophenylessigsäure $C_8H_{10}O_2N_2$.
Hydrazinosäuren, über H. (A. Darapsky) 2. Abhandlung 97, 182.
Hydrazinostilben $C_{14}H_{14}N_2$.
Hydrochinon $C_6H_6O_2$.
Hydrophtalsäure s. Dihydrophtalsäure.
Hypohalogenite, Reaktion des Knallquecksilbers mit Halogenaten u. H.n (A. Langhans) 98, 255.

„Inversion", zur Kenntnis der Rotationsdispersion u. „I." des l-Menthons (H. Großmann u. K. Brauer) 98, 9, 26, 58.
Isomeriemöglichkeiten, I. der Ammoniumverbindungen (F. Wenzel) 98, 181.

Jodometrie s. Natriumperoxyd.
Jonen $C_{13}H_{18}$.
Jonon $C_{13}H_{20}O$.

Kaliumchlorat, Einwirk. des K.s u. Kaliumbromats auf Knallquecksilber (A. Langhans) 98, 257.
Katalysatoren s. Natriumperoxyd.
Kernladungszahl, K. u. Elektronenverteilung (F. Wenzel) 98, 166.
Ketonaldehyde, über 1,5-Dialdehyde u. 1,5-K. u. deren Umlagerung in δ-Lactone (H. Meerwein) 97, 225.
Ketone, Anlagerungen von Phenylacetaldehyd an α,β-ungesättigte Aldehyde u. K. (H. Meerwein u. H. Dott) 97, 264; Anlagerung von Anthron an α,β-ungesättigte K. u. Säureester (H. Meerwein u. J. Klinz) 97, 284.
Keto-Enolisomerie, die K. (O. Hinsberg) 98, 146.
Knallquecksilber, Reaktion des K.s mit Halogenaten u. Hypohalogeniten (A. Langhans) 98, 255; Einwirkung des Kaliumchlorats u. Kaliumbromats auf Kn. 257; Einw. von Hypochlorit u. Hypojodit auf Kn. 262; Einw. von Hypobromit auf Kn. 267; Gewinnung der blauen Bromverbindung im Großen 283; Eigenschaften u. Reaktionen der blauen Bromverbindung 286; Theoretisches über die Natur des blauen Bromproduktes 299; Brombestimmung des blauen Öls 304; andere Bromierungsmethoden 307; neue analytische Reaktion 310; Einwirkung von Alkalihypobromit auf knallquecksilberhaltige Zündsätze 313.
Kohlenstoffatom, das Strukturbild des K.s (F. Wenzel) 98, 164; das metallische K. 193; der Graphit 195; die Metalloidvalenzen des metallischen K.s 198.
Kohlenstoffringe s. Nomenklatur.
Lactone, über 1,5-Dialdehyde u. 1,5-Ketonaldehyde u. deren Umlagerung in δ-L. (H. Meerwein) 97, 225.

Mandelsäurenitril C_8H_7ON.
Menthon $C_{10}H_{18}O$.
Metallsalze, über einige M. u. komplexe Metallderivate der Cyancarbonsäuren u. deren Ester (L. Petterson-Björck) 97, 51.
Methylbenzyldihydrochinolin $C_{17}H_{17}N$.
Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexenon-5 $C_{23}H_{18}O$.
Methylisobutyldihydrochinolin, $C_{14}H_{19}N$.
Methylisopropyldihydrochinolin $C_{13}H_{17}N$.
Methylphenylbromdihydrochinolin $C_{16}H_{14}NBr$.
Methylpropyldihydrochinolin $C_{13}H_{17}N$.
Mikro-Dumas s. Stickstoff.
Molybdän, über die quantitative Analyse von M.-verbindungen durch Tetrachlorkohlenstoff (P. Jannasch u. O. Laubi) 97, 154; die gewichtsanalytische Bestimmung des M.s 154; Apparat u. Arbeitsmethode zur quantitativen Analyse von M.-verbindungen durch Tetrachlorkohlenstoff 158; Einw. von Tetrachlorkohlenstoff auf M.-säureanhydrid 162; Verflüchtigung des M.s aus Ammoniummolybdat 163; Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummolybdat 164; Trennung der M.-säure von Kalium 165; von Lithium 167; von Magnesium 167; von Barium 168; von Calcium 169; von Kupfer 170; Analyse von käufl. M.-trisulfid 172; von M.-glanz 173; von Wulfenit aus Arizona 174; von Ferro-M. 177; von M.-silizid 179.
Molybdänglanz s. Molybdän.
Molybdänsilizid s. Molybdän.
Mutarotation, über M. des l-Menthons (H. Großmann u. K. Brauer) 98, 36 u. ff.

Naphtylborneol s. Borneol.
Naphtylcamphene s. Camphen.
Natriummolybdat s. Molybdän.
Natriumperoxyd, über die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im N. (J. Milbauer) 98, 1.
Nomenklatur, N. ein- u. mehrfach geteilter Kohlenstoffringe u. über den Begriff der Brückenbindung (J. Bredt u. M. Savelsberg) 97, 1.

Önanthol $C_7H_{14}O$.
Önanthylidenazin $C_{14}H_{28}N_2$.
Önanthylidenbenzalhydrazin $C_{14}H_{20}N_2$.
Önanthylidenhydrazin $C_7H_{16}N_2$.
Organomagnesiumverbindungen, Einwirkung von O. auf Chinolinjodmethylat, ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltig. Verbindungen (M. Freund u. E. Kessler) 98, 233.
Orientierungsproblem, das O. am Benzolring (H. Pauly) 98, 128.
Osmiumtetroxyd, über die Reduktion von O. durch Chlorwasserstoff (O. Ruff u. S. Mugdan) 98, 143.
α-Oxysäurenitrile, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-O. (A. Darapsky u. Adamczewski) 97, 192.
Oxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_3$.

Patronit s. Vanadin.
Phenylacetaldehyd C_8H_8O.
Phenylacetat $C_8H_8O_2$.
Phenylhydrazin $C_6H_8N_2$.
Phosphorsäure, Versuche über die Trennung von Vanadinsäure u. Ph. (P. Jannasch u. H. E. Harwood) 97, 131.
Phtalsäure s. Dihydrophtalsäure.
Pinacyanol $C_{24}H_{22}N_2$.
Pinacyanole s. a. Chinocyanine.
Pinanderivate s. Nomenklatur.
Platinderivate, Pl. des Äthyl- u. Methylesters der Cyanessigsäure (L. Petterson-Björck) 97, 54, 56.
Propionaldehyd C_3H_6O.
Propionsäure $C_3H_6O_2$.

Reduktionsgeschwindigkeit, über die R. substituierter Phenylhydrazine (H. Franzen) 97, 61, 73; über die R. von Polymethylphenylhydrazinen 336.
Ringsysteme s. Cyclohexanring.
Rotationsdispersion, zur Kenntnis der R. u. „Inversion" des l-Menthons (H. Großmann u. K. Brauer) 98, 9.

Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$.
Sauerstoff, über die Bestimmung des aktiven S.s im Natriumperoxyd (J. Milbauer) 98, 1.
Säureester, Anlagerung von Anthron an α,β-ungesättigte Ketone u. S. (H. Meerwein u. J. Klinz) 97, 284.
Säuren, zur Theorie der S. (O. Hinsberg) 98, 145; die Sauerstoff-S. 147; Acetylen als echte Säure 148; Cyanwasserstoffsäure 150; Schwefelwasserstoff 151; die Halogenwasserstoffsäure 152.
Scheelit s. Wolfram.
Spannungstheorie, die Baeyrsche Sp. u. die Struktur des Diamanten (E. Mohr) 98, 315; die spannungslosen Formen des Cyclohexanrings u. einiger ihm nahe verwandter Ringsysteme 315; die Struktur des Diamanten 332; spannungsfreie Formen der aus mehr als sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Ringe 349.
Steinkohle, vanadinhaltige, s. Vanadin.
Stereochemie s. Chinolinjodmethylat.
Stereoisomerie, die St. der Ammoniumverbindungen (F. Wenzel) 98, 178.
Stickstoff, Bestimmung von St. in stickstoffarmen Flüssigkeiten nach Mikro-Dumas (G. Kraemer) 97, 59; ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen (M. Freund u. E. Kessler) 98, 233.
Stickstoffatom s. Valenz.
Stickstoffmodell s. Ammoniumverbindungen.
Stilben s. Hydrazino-Stilben.
Struktur, die chemische Str. der Atome (F. Wenzel) 98, 155; 168; 178; 193. S. a. Spannungstheorie.
Substituenten s. Umsetzungsbeeinflussungen.

Terpinolenylacetessigester s. Citrylidenacetessigester.
Terpinolenylacetessigsäure s. Citrylidenacetessigsäure.
Terpinolenylaceton s. Jonon.
Tetraacetylglucosalicylsäuremethylester $C_{22}H_{26}O_{12}$.
Tetrachlorkohlenstoff, über die quantitative Analyse von Vanadinverbindungen mittels T. (P. Jannasch u. H. E. Harwood) 97,

93; Verflüchtigung der Titansäure mittels T. 134; desgl. von Borsäure 136; die quantitative Analyse der Wolframverbindungen im T.-strome (P. Jannasch u. R. Leiste) 97, 141; über die quantitative Analyse von Molybdänverbindungen durch T. (P. Jannasch u. O. Laubi) 97, 154.
Thermochemische Studien (D. Lagerlöf). Zu Zubows exp. Daten u. zur richtigen Eichung 97, 137. Vereinfachte Formel zur leichteren Berechnung der molekularen latenten Dampfbildungswärme (mit Tabelle) 98, 136.
Titansäure, Verflüchtigung der T. mittels Tetrachlorkohlenstoff (P. Jannasch u. H. E. Harwood) 97, 134.
Titration s. Natriumperoxyd.
Trimethylenring s. Nomenklatur.
Trimethylphenylhydrazin $C_9H_{14}N_2$.
Triphenylvalerolacton s. Valerolacton.

Umsetzungsbeeinflussungen, über U. durch Substituenten (H. Franzen). 1. Mitteilung: Über die Reduktionsgeschwindigkeit substituierter Phenylhydrazine 97, 61, 73. 2. Mitteilung: Über die Reduktionsgeschwindigkeit von Polymethylphenylhydrazinen 336; 3. Mitteilung: Über den Einfluß von Substituenten auf die Farbe des Benzolpikrats 98, 67.
Valenz, die Verschiedenheit von V.en (F. Wenzel) 98, 162; die V.-massen u. ihre Bildungsarten 168; das Ammonium 170; Wechsel der Wertigkeit 172; die Formen des Stickstoffatoms 174; der Wasserstoff 176; die Carbonium-V. 201. S. a. Benzolproblem.
Valeraldehyd $C_5H_{10}O$.
Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$.
Valerolacton $C_5H_8O_2$.
Vanadin, über die quantitative Analyse von V.-verbindungen mittels Tetrachlorkohlenstoff (P. Jannasch u. H. E. Harwood) 97, 93; Bestimmung der V.-säure 95; desgl. in Ammoniumvanadat 98; Trennung der V.-säure von Natrium 99; von Kalium 100; von Lithium 101; von Magnesium 104; von Barium 105; von Strontium 106; von Aluminium 107; von Mangan 108; von Kobalt 110; von Nickel 111; von Eisen 112; von Chrom 113; von Zink 115; von Uran 116; von Thorium 117; von Silber 118; von Kupfer 119; Analyse von Vanadinit 121; Endlichit 122; Carnotit 123; Patronit 125; von vanadinhaltiger Steinkohle 127; Chromeisenstein 128; Trennung von V.-säure u. Phosphorsäure 131.
Vanadinit s. Vanadin.
Volumetrie s. Natriumperoxyd.

Wolfram, die quantitative Analyse der W.-verbindungen im Tetrachlorkohlenstoffstrom (P. Jannasch u. R. Leiste) 97, 141; Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf W.-säureanhydrid 142; Verflüchtigung des W.s aus Ammonwolframat 143; Trennung des W.s von Natrium 144; von Calcium 145; von Blei 146; Verflüchtigung der W.-säure aus Scheelit 148; aus Wolframit 149.
Wolframit s. Wolfram.
Wulfenit s. Molybdän.

Zimtaldehyd C_9H_8O.
Zündsätze s. Knallquecksilber.

Formelregister.

C_2-Gruppe.

C_2H_2 Acetylen, A. als Säure (O. Hinsberg) **98**, 148.

C_3-Gruppe.

C_3H_4O Acrolein, Anlagerung von Desoxybenzoin an α-Methyl-β-äthyl-A. (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 246; Anlagerung von Desoxybenzoin an A. 261.

$C_3H_4O_3$ Brenztraubensäure, Darst. von (3-Methyl-2-butenyl)-Br. (E. Knoevenagel) **97**, 318; Hydrazon der B. (H. Franzen, A. Onsager u. G. Faerden) 346.

C_3H_6O Propionaldehyd, Darst. von β-Phenyl-β-desyl-P. (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 237, 283; Oxydation dess. zur Säure 238; Umlagerung des β-Phenyl-β-desyl-Pr.s in das β,γ,δ-Triphenylvalerolacton bzw. in die β,γ,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure oder α-Amarsäure 240; Darst. von β-desyl-P. 261; Oxydation des β-desyl-P. zur β-desyl-Propionsäure 261; Versuche zur Umlamgerung des β-desyl-P.s in das γ,δ-Diphenylvalerolacton 262.

$C_3H_6O_2$ Propionsäure, Oxydation des β-Phenyl-β-desylpropionaldehyds zur β-Phenyl-β-desyl-P. (Dehydroamarsäure) (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 238; Synthese der letzteren 239; Reduktion der β-Phenyl-β-desyl-Pr. zu β-Amarsäure 243; Darst. der β-desyl-P. 261; Reduktion der β-desyl-P. 262; Darst. der β-Anthronyl-β-phenyl-P. 285.

— 3 III —

$C_3H_3O_2N$ Cyanessigsäure, Cobalto- u. Silbersalze der C. (L. Pettersson-Björck) **97**, 51; Platinderivate des Äthyl- u. Methylesters der C. 54, 56.

C_4-Gruppe.

C_4H_6O Crotonaldehyd, Anlagerung von Desoxybenzoin an C. (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 254.

C_4H_8O Butyraldehyd, Darst. von β-Desyl-B. (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 254; Oxydation des β-Desyl-n-B.s zur β-Desyl-n-buttersäure 254; Umlagerung des β-Desyl-n-B.s in das β-Methyl-γ,δ-diphenylvalerolacton 257.

$C_4H_8O_2$ Buttersäure, Oxydation des β-Desyl-n-butyraldehyds zur β-Desyl-n-B. (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 254; Synthese der β-Desyl-n-B. 256; Reduktion der β-Desyl-n-B. zu β-Diäthylcarbobenzonsäure 258.

C_5-Gruppe.

$C_5H_8O_2$ Valerolacton, Umlagerung des β-Phenyl-β-desylpropionaldehyds in β,γ,δ-Triphenyl-V. bzw. in die β,γ,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure oder α-Amarsäure (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 240; Darst. von α-Methyl-β-äthyl-γ,δ-diphenyl-V. 247; Umlagerung des β-Desyl-n-butyraldehyds in das β-Methyl-γ,δ-diphenyl-V. 257; Versuche zur Umlagerung des β-Desylpropionaldehyds in das γ,δ-Diphenyl-V. 262; Darst. des γ,δ-Diphenyl-V. durch Reduktion der β-Desylpropionsäure 262; Darst. von β,γ-Diphenyl-V. 265; Oxydation des letzteren zu α,β-Diphenylglutarsäure (H. Meerwein u. H. Dott) 266; Reduktion des β,γ-Diphenyl-V.s zur β,γ-Diphenyl-n-valeriansäure 269; Darst. von α,β,δ-Triphenyl-V. 272; Reduktion des letzteren zur α,β,δ-Triphenylvaleriansäure 277; Einw. von Mineralsäure auf das α,β,δ-Triphenyl-V. 277.

$C_5H_8O_4$ Glutarsäure, Oxydation des β,γ-Diphenylvalerolactons zur α,β-Diphenyl-Gl. (H. Meerwein u. H. Dott) **97**, 266; Methylester ders. 267.

$C_5H_{10}O$ Valeraldehyd, Darst. von α-Methyl-β-desyl-n-V. (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 246; Umlagerung dess. in das α-Methyl-β-äthyl-γ,δ-diphenylvalerolacton (α-Dipropylcarbobenzonsäure) 247.

$C_5H_{10}O_2$ Valeriansäure, Darst. der α-Methyl-β-desyl-n-V. (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 251; Reduktion ders. 252; Reduktion des β,γ-Diphenylvalerolactons zur β,γ-Diphenyl-n-V. (H. Meerwein u. H. Dott) 269; Darst. der α,β,δ-Triphenyl-δ-keto-n-V. 272; Synthese der letzteren 274; Darst. der α,β,δ-Triphenyl-V. 277.

$C_5H_{10}O_3$ Oxyvaleriansäure, Darst. der β,γ,δ-Triphenyl-δ-O. oder α-Amarsäure (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 240; Darst. der α,β,δ-Triphenyl-δ-O. (H. Meerwein u. H. Dott) **97**, 271; Oxydation der letzteren zur α,β,δ-Triphenyl-δ-keto-n-valeriansäure 272; Darstellung der isomeren α,β,δ-Triphenyl-δ-O. 278.

C_6-Gruppe.

$C_6H_6O_2$ Hydrochinon, die Oxydation des H.s u. seiner Sulfosäuren mit Fehlingscher Lösung (J. Pinnow) **98**, 81; Darstellung des Dioxychinondisulfonats aus H. oder H.-sulfosäure 91.

$C_6H_8O_6$ Aconitsäure, Verunreinigung des Triäthylcitrats durch den Triäthylester der A. (L. Wolfram u. J. Pinnow) **97**, 48.

$C_6H_8O_7$ Citronensäure, Esterifizierungsversuche mit C. (L. Wolfrum u. J. Pinnow) **97**, 26.

$C_6H_8N_2$ Phenylhydrazin, über die Reduktionsgeschwindigkeit substituierter Ph.e (H. Franzen) **97**, 61, 73; o-, m- u. p-Methyl-Ph. 74, 75; o-, m- u. p-Chlor-Ph. 76, 77; o-, m- u. p-Brom-Ph. 77, 78; o-, m- u. p-Jod-Ph. 79, 80; m- u. p-Hydrazinobenzoesäure 80; Ph.-m- u. p-sulfosäure 81; über die Reduktionsgeschwindigkeit vom Polymethyl-Ph.en (H. Franzen, A. Onsager u. G. Faerden) 336; 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- u. 3,4-Dimethyl-Ph. 346 u. ff.; 2, 4, 6- u. 2, 4, 5-Trimethyl-Ph. 350 u. ff.

$C_6H_{10}O_3$ Acetessigester, Kondensationen von Citral mit A. (E. Knoevenagel) **97**, 288; α-Citryliden-A. 291, 301; α-Isocitryliden-A. 293.

$C_6H_{12}O$ Capronaldehyd, Darst. von α,β-Diphenyl-γ-carbäthoxyl-δ-keto-n-C. (H. Meerwein u. H. Dott) **97**, 279; Destillation dess. 280.

— 6 III —

$C_6H_6O_{11}S_2$ Dioxychinondisulfosäure, über Salze der D. (J. Pinnow) **98**, 85 u. ff.; Darst. des Dioxychinondisulfonats aus Hydrochinon oder Hydrochinonsulfosäure 91.

C_7-Gruppe.

C_7H_6O Benzaldehyd, Einw. von Hydrazinmonochlorid u. Cyankalium auf B. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) **97**, 202, 204.

$C_7H_6O_2$ Salicylaldehyd, Einw. von Hydrazinmonochlorid u. Cyankalium auf S. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) **97**, 212.

C_7H_7Cl Benzylchlorid, Umsetzungsgeschwindigkeit der B.e mit Natriumäthylat (H. Franzen) **97**, 82; o-, m- u. p-Methyl-B. 83, 84.

$C_7H_{14}O$ Önanthol, Einw. von Hydrazinmonochlorid u. Cyankalium auf Ö. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) **97**, 212.

$C_7H_{16}N_2$ Önanthylidenhydrazin, Darst. von Ö. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) **97**, 213; 214.

— 7 III —

$C_7H_8O_2N_2$ Hydrazinobenzonsäure, Reduktionsgeschwindigkeit der m- u. p-H. (H. Franzen) **97**, 80.

C_8-Gruppe.

C_8H_8O Phenylacetaldehyd, Anlagerungen von Ph. an α,β-ungesättigte Aldehyde u. Ketone (H. Meerwein u. H. Dott) **97**, 264; Anlagerung von Ph. an Zimtaldehyd 264; an Benzylidenacetophenon 270; an Benzalacetessigsäureäthylester 278; Destillation des letzten Anlagerungsproduktes 280; Einwirk. alkoholischer Salzsäure auf das letzte Anlagerungsprodukt 282.

Acetophenon, Anlagerung von Anthron an Benzyliden-A. (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 287.

$C_8H_8O_2$ Anisaldehyd, Einwirk. von Hydrazinmonochlorid u. Cyankalium auf A. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) **97**, 211.

Phenylacetat, Umsetzungsgeschwindigkeit der Ph.e mit Natriumäthylat (H. Franzen) **97**, 84; o-Methyl-, p-Methyl- u. m-MethylPh. 85, 86.

$C_8H_8O_4$ Dihydrophtalsäure, die Vorgänge bei der Dehydrierung der Hydrophtalsäure (H. Pauly) **98**, 125.

$C_8H_{12}N_2$ Dimethylphenylhydrazin, Darst. von 2,3-D. (H. Franzen, A. Onsager u. G. Faerden) **97**, 344; dessen Benzyliden- u. p-Methoxybenzylidenverbindung 345; Dibenzoyl-2,3-D. 346; Reduktionsgeschwindigkeit von 2,3-D. 346; von 2,4-D. 347; von 2,5-D. 348; von 2,6-D. 349; von 3,4-D. 349.

— 8 III —

C_8H_7ON Mandelsäurenitril, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf M. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) **97**, 192, 196; Darst. von Benzalhydrazinophenylessigsäurenitril aus Benzalhydrazin u. M. 205.

$C_8H_{10}O_2N_2$ Hydrazinophenylessigsäure, Darst. der H. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) **97**, 210.

C_9-Gruppe.

C_9H_8O Zimtaldehyd, Anlagerung von Desoxybenzoin an Z. (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 237; Anlagerung von Phenylacetaldehyd an Z. (H. Meerwein u. H. Dott) **97**, 264; Synthese des α-Phenyl-Z.s 281.

$C_9H_{14}N_2$ Trimethylphenylhydrazin, Darst. u. Reduktionsgeschwindigkeit von 2, 4, 6- u. 2, 4, 5-Tr. (H. Franzen, A. Onsager u. G. Faerden) **97**, 350.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{16}$ Camphen, über Naphtyl-C.e (J. Bredt u. H. Dussier) **98**, 104.

$C_{10}H_{18}$ Borneol, über tert. Naphtyl-B. (J. Bredt u. H. Sussier) **98**, 104.

— 10 II —

$C_{10}H_8O_4$ Benzalmalonsäure, Anlagerung von Anthron an den Methylester der B. (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 285.

$C_{10}H_{16}O$ Citral, Kondensationen von C. mit Acetessigester (E. Knoevenagel) **97**, 288.
Campher, über eine neue Reihe synthetischer C. (J. Bredt) **98**, 96; über sek. β-Methyl-C. (J. Bredt u. M. Savelsberg) 97; über sek. β-Phenyl-C. (J. Bredt, A. C. Heinemann u. F. Goblet) 101.

$C_{10}H_{16}O_4$ Camphersäure, über 2-Methyl-C. (J. Bredt u. M. Savelsberg) **98**, 97; über 2-Phenyl-C. (J. Bredt, A. C. Heinemann u. F. Goblet) 101.

$C_{10}H_{18}O$ Menthon, zur Kenntnis der Rotationsdispersion und „Inversion" des l-M.s (H. Großmann u. K. Brauer) **98**, 9; die Rotationsdispersion des reinen l-M.s 10; des l-M.s in verschiedenen organischen Lösungsmitteln 12; die sog. „Inversion" des l-M.s 26; Mutarotation des l-M.s 36 u. ff.; Verhalten des reien l-M.s beim Erhitzen 49; Rotationsdispersion der rechtsdrehenden M.e in Lösungsmitteln 57; die Natur der sog. Inversion des l-M.s 58.

— 10 III —

$C_{10}H_{10}NJ$ Chinolinjodmethylat, Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Ch., ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbirdungen (M. Freund u. E. Kessler) **98**, 233; Darst. des 1,2-Dimethyl-1,2-dihydro-Ch.s 243.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{10}O_3$ Benzalacetessigsäure, Anlagerung von Phenylacetaldehyd an den Äthylester der B. (H. Meerwein u. H. Dott) 97, 278; Anlagerung von Anthron an den Äthylester der B. (H. Meerwein u. J. Klinz) 286.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{12}N_2$ Hydrazinodiphenyl, Verhalten des 4-H.s beim Kochen mit Salzsäure (H. Franzen) 97, 91; Reduktionsgeschwindigkeit des 4-H.s 92.

$C_{12}H_{20}O_3$ Zwei isomere Körper vom Schmelzpunkt 111° u. 94° (E. Knoevenagel) 97, 311.

$C_{12}H_{22}O_4$ Säure aus α-Isocitrylidenacetessigsäure (E. Knoevenagel) 97, 309.

— 12 III —

$C_{12}H_{16}NJ$ 1,2-Dimethyl-1,2-dihydrochinolinjodmethylat, Darstellung des 1,2-D.s (M. Freund u. E. Kessler) 98, 243.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{18}$ Kohlenwasserstoff aus dem Hydrobromidgemenge des α- u. β-Citrylidenacetessigesters (E. Knoevenagel) 97, 322; derselbe (β-Jonen), erhalten mit Chlorzink 322.

— 13 II —

$C_{13}H_{17}N$ 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydrochinolin, Darstellung des 1-M.s (M. Freund u. E. Kessler) 98, 239; Pikrat des 1-M.s 240; Jodmethylat des 1-M.s 241; Darstell. des Perbromids vom 1-M. 244; Darst. des Jodhydrats vom bromhaltigen 1-M 244; Reduktion des 1-M.s zum Tetrahydrochinolin 245; Trennung der beiden Stereoisomeren 245.
1-Methyl-2-isopropyl-1,2-dihydrochinolin, Darst. des 1-M.s (M. Freund u. E. Kessler) 98, 251; Darstell. des Tetrahydrochinolins 252.

$C_{13}H_{18}O_4$ Körper aus α-Isocitrylidenacetessigester durch Oxydation mit Chromsäure (E. Knoevenagel) 97, 312; Semicarbazon dess. 313.

$C_{13}H_{20}O$ Jonon, Darst. von α-Iso-J. (Terpinolenylaceton) (E. Knoevenagel) 97, 308; Oxydation dess. 314; Darst. von β-Pseudo-J. 320; dessen Semicarbazon 320; β-Iso-J. 328; dessen Semicarbazon 328; β-Iso-J.-p-bromphenylhydrazon 329.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}$● Anthron, Anlagerungen von A. an α,β-ungesättigte Ketone u. Säureester (H. Meerwein u. J. Klinz) 97, 284; Anlagerung von A. an Benzalmalonsäuremethylester 285; an Benzylidenacetophenon 287.

$C_{14}H_{10}N_4$ Diphenyl-tetrazin, Darst. von D. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) 97, 193.

$C_{14}H_{11}N_3$ Diphenyltriazol, Darst. von D. aus Dibenzenylhydrazidindichlorhydrat (A. Darapsky u. B. Adamczewski) 97, 199; Acetyl-D. 200.

$C_{14}H_{12}O$ Desoxybenzoin, Anlagerung von D. an α,β-ungesättigte Aldehyde (H. Meerwein u. J. Klinz) **97**, 137; an Zimtaldehyd 237; Bezeichnung des D.-radikals als „Desyl" 228; Anlagerung von D. an α-Methyl-β-äthylacrolein 246; Anlagerung von D. an Crotonaldehyd 254; an Acrolein 261.

$C_{14}H_{14}N_2$ Hydrazinostilben, Darstellung von 4-H.-chlorhydrat (H. Franzen) **97**, 87; Benzyliden-4-H. 88; Dibenzoyl-4-H. 88; Verhalten beim Kochen mit Salzsäure 88.

$C_{14}H_{14}N_4$ Dibenzenylhydrazidin, Bildung von D. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) **97**, 194, 196; D.-dichlorhydrat 198; D.-dinitrat 198; D. aus dem Dichlorhydrat 199; Darst. von Diphenyltriazol aus dem Dichlorhydrat des D.s 199; Darst. von D. aus Benzimidoäther 201.

$C_{14}H_{18}O_8$ Gaultherin, Darst. von Tetraacetyl-G. (F. Mauthner) **97**, 220.

$C_{14}H_{19}N$ 1-Methyl-2-isobutyl-1,2-dihydrochinolin, Darst. des 1-M.s (M. Freund u. E. Kessler) **98**, 248; Reduktion des 1-M.s zum Tetrahydrochinolin 249; Trennung der Stereoisomeren 249.

$C_{14}H_{20}O_3$ Citrylidenacetessigsäure, Darst. der α-Iso-C. (Terpinolenylacetessigsäure) (E. Knoevenagel) **97**, 306; Reesterifizierung der α-Iso-C. 307; Darst. von zwei Säuren $C_{14}H_{24}O_5$ u. $C_{12}H_{22}O_4$ aus α-Iso-C. 309; Darstellung von β-Pseudo-C. 316; Abbauprodukt der letzteren 318; Darst. von β-Iso-C. 325; Abbau der β-Iso-C. 326; Esterifizierung der β-Iso-C. 327.

$C_{14}H_{20}N_2$ Önanthylidenbenzalhydrazin, Darst. von Ö. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) **97**, 214.

$C_{14}H_{24}O_5$ Säure aus α-Isocitrylidenacetessigsäure (E. Knoevenagel) **97**, 309.

$C_{14}H_{28}N_2$ Önanthylidenazin, Darst. von Ö. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) **79**, 216.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{18}O_8$ Glucoparacumarsäure, Darst. von Gl. (F. Mauthner) **97**, 222; Methylester der Tetraacetyl-Gl. 221.

$C_{15}H_{20}O_8$ Glucoacetovanillon, Darst. von Gl. (F. Mauthner) **97**, 219; Tetraacetyl-Gl. 219.

— 15 III —

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Benzalhydrazinophenylessigsäure, Darst. des Nitrils der B. (A. Darapsky u. B. Adamczewski) **97**, 202; Darst. des Nitrils aus Benzalhydrazin u. Mandelsäurenitril 205; Verseifung des Nitrils der B. 205; Amid der B. 207; dess. salzs. Salz 208; freie B. 209; Hydrazinophenylessigsäure aus B. 210.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{20}O_9$ Glucoferulasäure, Darst. der Gl. (F. Mauthner) **97**, 224; Methylester der Tetraacetyl-Gl. 223.

$C_{16}H_{24}O_3$ Citrylidenacetessigester, über α-C. (E. Knoevenagel) **97**, 291; 301; α-Iso-C. 293; 304 (Terpinolenylacetessigester); β-C. 298; β-Pseudo-C. 298; β-Iso-C. 299; Darst. eines

Körpers $C_{13}H_{18}O_4$ durch Oxydation des α-Iso-C.s mit Chromsäure 312; Semicarbazon dieses Körpers 313; Darst. von β-C. 314; von β-Pseudo-C. 317; Bromwasserstoffanlagerungsprodukt des β-C.s 320; Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{18}$ aus den Hydrobromidgemenge des α- u. β-C.s 322; Darst. von β-Iso-C. 324; Hydrobromid dess. 325.

— 16 III —

$C_{16}H_{14}NBr$ 1-Methyl-2-phenyl-3-brom-1,2-dihydrochinolin, Darstellung von 1-M. (M. Freund u. F. Kessler) 98, 253.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{17}N$ 1-Methyl-2-benzyl-1,2-dihydrochinolin, Darstellung des 1-M.s (M. Freund u. E. Kessler) 98, 253.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{18}O_2$ Diäthylcarbobenzonsäure, Konstitution u. Bildungsweise der Amarsäure, D. u. verwandter Verbindungen (H. Meerwein) 97, 225; Umlagerung des β-Desyl-n-butyraldehyds in α-D. 257; Darst. der Iso-D. 259.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{22}O_2$ Dipropylcarbobenzonsäure ,Darst. der α-D. (H. Meerwein u. J. Klinz) 97, 247; β-D. 250; Oxydation der α- u. β-D. 250; Darst. der γ- u. δ-D. 252.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{26}O_{12}$ Tetraacetylglucosalicylsäuremethylester, Darst. von T. (F. Mauthner) 97, 220.

$C_{22}H_{34}O_6$ Citrylidenbisacetessigester, Darst. von C. (E. Knoevenagel, Mamontoff u. Stang) 97, 329; Oxim dess. 330.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{22}O_3$ Amarsäure, Konstitution u. Bildungsweise der A., Diäthylcarbobenzonsäure u. verwandter Verbindungen (H. Meerwein) 97, 225; Darst. der Dehydro-A. 238; Synthese der β-Dehydro-A. 239; Darst. der α-A. 240; Darst. der β-A. 244; β-A.-lacton 243; Darst. der γ-A. 244.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{22}N_2$ Pinacyanol, über die P.e (O. Fischer, C. Bauer u. P. Merkel) 98, 213; P-jodid 214; Bromid 215; Chlorid 216; platinwasserstoffsaures Salz 216; Pikrat 217; Addition von Brom an das Jodid u. das Bromid 219; Darstell. von P.-jodid aus Chinaldinjodäthylat durch Oxydation 219; desgl. mit Luftsauerstoff 220; über die Homologen der P.e aus

2,4-Dimethylchinolin, 2-Methyl-4-phenylchinolin, sowie aus 2,4,6-Trimethylchinolin (Pseudodicyanine) (O. Fischer, C. Bauer, G. Scheibe u. R. Müller) 222.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{18}O$ Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanon-5, Darstellung von M. (E. Knoevenagel, Mamontoff u. Stang) 97, 331; Überführung dess. in das Cyclohexanol 332; Überführung des letzteren in das Cyclohexanon u. das Cyclohexan 333, 334.

$C_{28}H_{30}N_2$ Dicyanin, Darstell. des D.-jodids (S. Fischer, C. Bauer, G. Scheibe u. R. Müller) 98, 228; Pikrat des D.s 229; Bromid u. Jodid des D.s 230; zur Konstitution der D.e u. Pseudo-D.e 231.

Georg Westphal

Celle (Hannover)

Mechanisches Institut

(gegründet 1860)

Wagen und Gewichte

für

wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke

in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen

Garantiert reine Reagenzien.

Spezielle Reagenzlösungen, Indikatoren, Farbstoffe usw., für analytische und mikroskopische Zwecke.

Reagenz-Papiere, Filtrierpapiere und bedruckte Bestimmungspapiere.

Überhaupt

alle Chemikalien für Analyse und Technik

liefert

E. de Haën Chemische Fabrik „List" G. m. b. H.

in Seelze bei Hannover.

W. Spoerhase

vorm. Staudinger & Co., Gießen.

Deutschlands

ältestes Institut für Präzisionswagenbau.

Analysenwagen,

Probier- und technische Wagen.

Anerkannt erstklassiges Fabrikat.

Höchste Auszeichnungen. Preisliste gratis

Leopold Voss, Verlagsbuchhandlung, Leipzig, Dörrienstr. 16.

soeben erschien:

Beilstein, Handbuch der organischen Chemie

3. Aufl. 4 Bände und 5 Ergänzungsbände 1893–1906.

Hauptwerk und Ergänzungsbände

Komplett und einzelne Bände